

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 644**

51 Int. Cl.:

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2015 PCT/EP2015/056570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15713856 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3126400**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de caucho de acrilato con formación de coagulado reducida**

30 Prioridad:

31.03.2014 EP 14162554

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

26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BÖCKMANN, PHILIPP;
FISCHER, WOLFGANG y
HAUSSER, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 665 644 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de caucho de acrilato con formación de coagulado reducida

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación optimizado para cauchos de acrilato. El procedimiento se realiza mediante polimerización en emulsión y puede optimizarse mediante el uso de un sistema de tampón mejorado en la preparación de copolímeros de injerto. Con ello pueden reducirse la formación de coagulado y los depósitos en el recipiente de reacción de manera significativa y debido a ello pueden aumentar el rendimiento y la pureza de los productos.
- 10 La preparación de copolímeros a partir de monómeros de estireno y de nitrilo (componente duro) la conoce el experto. Así se describe la preparación de copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) en el documento US 8440764 (Styrolution) así como en Kunststoff-Handbuch (Vieweg-Daumiller, tomo V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 124, línea 12 y siguientes).
- 15 La preparación de copolímeros de injerto usando un caucho se divulga en los documentos EP-A 0450485, DE 19503545 y DE 3149358. La preparación de masas moldeables de copolímero de estireno-acrilonitrilo con al menos un caucho de acrilato se propone en el documento US 2011/0275763. El documento WO 2007/142473 describe copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) y su uso en composiciones termoplásticas.
- 20 El documento EP 0 139 971 A2 divulga la preparación de una masa moldeable termoplástica de un polímero elastomérico A, y una envoltura B injertada sobre el polímero elastomérico A, que contiene monómeros aromáticos de vinilo b_1) y acrilonitrilo b_2), así como un copolímero C, constituido por un monómero aromático de vinilo y un monómero etilénicamente insaturado no aromático. El polímero elastomérico A está constituido por del 40 % al 70 % en peso de un acrilato de alquilo y del 30 % al 60 % en peso de butadieno y la preparación de la envoltura de injerto B se realiza en dos etapas, usándose en la primera etapa del 20 % al 70 % en peso de los monómeros b_1) y en la segunda etapa del 30 % al 80 % en peso de una mezcla de los monómeros b_1) y b_2) en la relación en peso de 90 : 10 a 60 : 40.
- 25 Las repercusiones de distintos parámetros sobre la formación de coagulado en la emulsión previa durante la preparación de cauchos de acrilato se describen por Palma *et al.* (Indian J. Chem. Technol. 2007, 14(5), 515). Se describe que la formación de coagulado disminuye fácilmente con una adición de monómeros de hasta cuatro horas, mientras que con una adición de monómeros por encima de seis horas aumenta drásticamente la formación de coagulado.
- 30 Zubitur *et al.* (Polymer 2001, 42(14), 5979) sometieron a estudio los efectos de la etapa de agitación, adición temporal de monómeros, velocidad de iniciación y la viscosidad del caucho sobre la formación de coagulado durante la polimerización en emulsión de estireno y acrilato de butilo. Los estudios muestran que con iniciación térmica tiene lugar una reacción de monómeros directa más lenta y debe usarse una etapa de agitación mínima para evitar una formación de coagulado.
- 35 La iniciación redox discurre por el contrario más rápidamente, por tanto la etapa de agitación adopta un papel aún más importante para impedir una formación de coagulado. Por el contrario se muestra que la formación de coagulado aumenta con la viscosidad de la mezcla de reacción.
- 40 El ajuste de los parámetros de reacción es a escala industrial con frecuencia no satisfactorio y puede ir acompañado de reacciones secundarias indeseadas. Por consiguiente existe una necesidad de un procedimiento optimizado para la preparación de masas moldeables termoplásticas con cauchos acrílicos con baja formación de coagulado.
- 45 Un objeto de la presente invención es un proceso de preparación optimizado para obtener cauchos acrílicos con baja formación de coagulado así como una reducción de depósitos y revestimiento en el recipiente de reacción. Con esta preparación del copolímero de injerto (en particular ASA) o bien de los copolímeros de injerto se realiza la polimerización usando un iniciador, con frecuencia el iniciador peroxodisulfato de potasio (KPS).
- 50 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, que contiene los siguientes componentes
- 55 del 10 % al 40 % en peso, con frecuencia del 20 % al 39,9 % en peso al menos de un copolímero de injerto A, que contiene
- 60 del 50 % al 70 % en peso, con respecto a A, de una base de injerto A1 de un polímero de éster acrílico reticulado, elastomérico y
- del 30 % al 50 % en peso, con respecto a A, de una envoltura de injerto A2 de un monómero aromático de vinilo y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado, en la relación en peso de 80 : 20 a 65 : 35,
- 65 del 50 % al 90 % en peso, con frecuencia del 60 % al 89,9 % en peso de una matriz dura B de uno o varios copolímeros de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y/o fenilmaleinimida,

- del 0 % al 50 % en peso de otro copolímero de injerto C distinto del copolímero de injerto A con un diámetro de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 200 a 800 nm, que contiene del 50 % al 80 % en peso, con respecto a C, de un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico C1, distinto de A1,
- 5 del 2,5 % al 25 % en peso, con frecuencia del 5 % al 25 % en peso, con respecto a C, de una primera envoltura de injerto C2 de un monómero aromático de vinilo y del 10 % al 45 % en peso, con frecuencia del 15 % al 40 % en peso, con respecto a C, de una segunda envoltura de injerto C3 de una mezcla de un monómero aromático de vinilo C31 y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado C32 en la relación en peso de C31 con respecto a C32 de 90 : 10 a 60 : 40 y
- 10 del 0 % al 15 % en peso, con frecuencia del 0,1 % al 5 % en peso, de uno o varios aditivos D,

donde la suma de A y B, y eventualmente C y D, resulta el 100 % en peso y donde la reacción para la preparación del polímero de éster acrílico A, y la reacción para la preparación del copolímero C, se realiza en presencia de 0,01 a 4 veces la cantidad molar de carbonato de sodio con respecto a la suma de la cantidad molar de iniciador, en particular KPS, usada en la preparación de la base de injerto y envoltura de injerto.

15

La cantidad del iniciador usado (en particular KPS) asciende en cada una de las etapas de polimerización por regla general a del 0,05 % al 1,2 % en peso, en particular del 0,1 % al 0,6 % en peso, con respecto al peso de los monómeros usados.

20

A través del momento y la cantidad de carbonato de sodio añadido puede ajustarse en la preparación de los polímeros de injerto A y C el tamaño de partícula deseado del copolímero de injerto.

Un objeto preferente de la invención es un procedimiento, donde la base de injerto A1 está constituida en del 55 % al 65 % en peso, con respecto a A, por partículas de polímero de éster acrílico con un tamaño de partícula promedio o bien diámetro de partícula (promedio en peso) de 50 a 120 nm, y la envoltura de injerto A2 está constituida por del 35 % al 45 % en peso, con respecto a A, de estireno y acrilonitrilo.

25

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde el carbonato de sodio se usa en la preparación de los copolímeros de injerto A y/o C en una cantidad de 0,01 a 2,5 mol, con respecto a la suma de las cantidades molares de la cantidad de iniciador, en particular KPS, usada en la base de injerto y envoltura de injerto.

30

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde la distribución del tamaño de partícula de la base de injerto A1 se encuentra en el intervalo de $Q = 0,01$ a 0,5, en particular $Q = 0,1$ a 0,4.

35

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde el tamaño de partícula (el diámetro de partícula promedio) de las partículas tras la reacción de injerto se encuentra en el intervalo de 70 a 150 nm.

40

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde la correspondiente cantidad de carbonato de sodio se disuelve en primer lugar en un recipiente y entonces se alimenta a la polimerización.

45

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde la formación de coagulado de la envoltura de injerto A2 se encuentra en un intervalo entre el 0,01 % y el 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad del copolímero de injerto A.

También es objeto un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, donde durante la copolimerización de injerto (preparación de A y C) se añade una solución de carbonato de sodio junto con una solución de KPS, preferentemente de manera continua.

50

La invención se refiere también al uso de la masa moldeable termoplástica obtenida para la fabricación de cuerpos moldeados, láminas o revestimientos.

55

También son objeto cuerpos moldeados, láminas y revestimientos a partir de masas moldeables termoplásticas, preparadas según un procedimiento, tal como se ha descrito.

La invención se refiere también a un procedimiento, donde la distribución del tamaño de partícula de las partículas de copolímero de injerto asciende a $Q = 0,1$ a 0,4 y el tamaño de partícula promedio tras la reacción de injerto se encuentra en el intervalo de 50 a 150 nm.

60

La invención se refiere preferentemente a un procedimiento usando adicionalmente un componente C de partícula grande, donde el tamaño de partícula promedio tras la reacción de injerto se encuentra en el intervalo de 300 a 700 nm.

65

Otro aspecto de la invención es también un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, que contiene:

5 del 50 % al 90 % en peso, con frecuencia del 60 % al 79,9 % en peso de una matriz dura B, de uno o varios copolímeros de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y/o fenilmaleinimida,
 del 10 % al 50 % en peso, con frecuencia del 20 % al 39,9 % en peso de un copolímero de injerto C con un tamaño de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 200 a 800 nm, que contiene del 50 % al 80 % en peso, con respecto a C, de un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico C1,
 10 del 2,5 % al 25 % en peso, con respecto a C de una primera envoltura de injerto C2 de un monómero aromático de vinilo y del 10 % al 45 % en peso, con respecto a C, de una segunda envoltura de injerto C3 de una mezcla de un monómero aromático de vinilo C31 y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado C32 en la relación en peso de C31 con respecto a C32 de 90 : 10 a 60 : 40 y
 del 0 % al 15 % en peso, con frecuencia del 0 % al 5 % en peso, frecuentemente del 0,1 % al 5 % en peso de uno o varios aditivos D,

15 donde la suma de B y C, y eventualmente D resulta el 100 % en peso y donde la reacción para la preparación del polímero de éster acrílico C se realiza en presencia de 0,01 a 4 veces la cantidad molar de carbonato de sodio con respecto a la suma de la cantidad molar de iniciador, en particular KPS, usada en la preparación de la base de injerto y envoltura de injerto. También las masas moldeables correspondientes y su uso son objeto de la invención.

20 En este procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica puede mantenerse preferentemente la formación de coagulado de la envoltura de injerto del componente C en un intervalo entre el 0,01 % y el 0,5 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de injerto C. También las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente pueden aplicarse para este otro procedimiento de preparación. También es
 25 objeto el uso y los cuerpos moldeados, las láminas y los revestimientos obtenidos a partir de la composición polimérica termoplástica.

Componente A

30 Las composiciones o bien masas moldeables termoplásticas contienen preferentemente del 10 % al 40 % en peso, con frecuencia del 20 % al 39,9 % en peso (con respecto a la suma de todos los componentes) de un copolímero de injerto A. El componente A es un copolímero de injerto, constituido por un polímero de éster acrílico reticulado, elastomérico A1 como base de injerto y (al menos) una envoltura de injerto A2.

35 Como componente A1 puede usarse un éster de ácido acrílico con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo. De manera especialmente preferente se usan los ésteres alquílicos de ácido acrílico acrilato de n-butilo y acrilato de etilhexilo. Los ésteres de ácido acrílico pueden usarse en la preparación de los polímeros de éster de ácido acrílico que sirven como base de injerto solos o también en mezcla entre sí. El componente A1 se usa con una cantidad del 50 % al 70 %, preferentemente del 55 % al 65 %, de
 40 manera especialmente preferente del 58 % al 65 % en peso, con respecto al componente A.

Para obtener una reticulación de los polímeros de éster de ácido acrílico A1, se realiza la polimerización en presencia del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a los monómeros
 45 totales usados en la preparación de la base de injerto, de un monómero que puede copolimerizarse, polifuncional, que provoca la reticulación.

Como tales monómeros de reticulación polifuncionales son adecuados monómeros que contienen preferentemente dos, eventualmente también más, dobles enlaces etilénicos con capacidad de copolimerización, que no están conjugados en la posición 1,3. Los monómeros adecuados son por ejemplo divinilbenceno, maleato de dialilo,
 50 fumarato de dialilo o ftalato de dialilo. Ha resultado favorable el éster de ácido acrílico del alcohol triciclododecénico (véase el documento DE 1 260 935, que da observaciones también para la preparación descrita a continuación), también acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA).

En primer lugar se prepara la base de injerto A1, polimerizándose el o los ésteres de ácido acrílico y el monómero reticulador, eventualmente junto con otros comonómeros, en emulsión acuosa de manera en si conocida. Se usan los emulsionantes habituales, en cantidades del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros. Preferentemente se toman las sales de sodio de alquilsulfonatos o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono. En general se trabaja con una relación de agua con respecto a monómeros de 2:1 a 0,7:1.

60 Como iniciadores de la polimerización sirven preferentemente los persulfatos habituales, tal como por ejemplo peroxodisulfato de potasio (KPS). Pueden usarse en principio también sistemas redox, entonces corresponde la cantidad molar de iniciador redox a la cantidad de KPS.

Como otros coadyuvantes de polimerización se usan de acuerdo con la invención las sustancias tampón carbonato de sodio (o carbonato de potasio) y eventualmente agentes reguladores del peso molecular tal como mercaptanos, terpinolos o α -metilestireno dimérico. Igualmente pueden mencionarse soluciones de tampón que contienen

hidróxidos alcalinos tales como por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Las sustancias tampón (tal como carbonato de sodio) se usan en de 0,01 a 4 veces la cantidad molar, con frecuencia de 0,05 a 3 veces la cantidad molar, con respecto a la suma de la cantidad molar de iniciador, en particular KPS, usada en la preparación de la base de injerto y envoltura de injerto. Las sustancias tampón pueden usarse por ejemplo en una cantidad entre el 0,01 % y el 1 % en peso, con respecto a la base de injerto A1.

La sustancia tampón pueden disponerse por un lado al inicio de la preparación de la base de injerto A1, ésta puede añadirse también de manera continua y separada durante la copolimerización de injerto, de manera continua en combinación con el iniciador de la polimerización durante la copolimerización de injerto y/o en un momento posterior de la polimerización a la mezcla de reacción.

La envoltura de injerto A2 está constituida por compuestos aromáticos de vinilo, tal como estireno, α -metilestireno o estireno alquilado en núcleo por un lado, y monómeros polares, que pueden copolimerizarse, etilénicamente insaturados, tal como por ejemplo acrilonitrilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, ácido acrílico, anhídrido maleico, acrilamida o vinilmetiléter por otro lado. Dese envoltura de injerto se injerta preferentemente de nuevo en emulsión acuosa sobre la base de injerto A1 que se encuentra como caucho (es decir emulsión). La copolimerización de injerto puede realizarse en el mismo sistema que la polimerización en emulsión para la preparación de la base de injerto, pudiéndose añadir en caso necesario otro emulsionante, sustancia tampón e iniciador.

La envoltura de injerto A2 se usa con una cantidad del 30 % al 50 %, preferentemente del 35 % al 45 % en peso, con respecto al componente A. El compuesto aromático de vinilo (por ejemplo estireno) de la envoltura de injerto A2 tiene con respecto al monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado (por ejemplo acrilonitrilo) con frecuencia una relación en peso de 80 : 20 a 65 : 35. Preferentemente se encuentran estireno y acrilonitrilo en la relación de aproximadamente 75 : 25. En otra forma de realización preferente se encuentran estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 77 : 23.

La mezcla de monómeros que va a injertarse puede añadirse a la mezcla de reacción de una vez, en varias etapas o preferentemente de manera continua durante la reacción de polimerización. La copolimerización de injerto se conduce de modo que resulte un grado de injerto del 30 % al 50 %, preferentemente del 35 % al 45 %, en el copolímero de injerto A. El grado de injerto se refiere según esto a la relación en masa del núcleo de injerto con respecto a la suma de núcleos de injerto y envoltura de injerto:

Grado de injerto [%] = $(m(\text{envoltura de injerto}) \cdot 100) / (m(\text{base de injerto}) + m(\text{envoltura de injerto}))$.

Componente B

Las composiciones o bien masas moldeables termoplásticas contienen del 50 % al 90 % en peso (con respecto a la suma de todos los componentes) al menos de un copolímero de estireno B. El componente B lo conoce el experto y puede prepararse a través de procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización por radicales.

Como copolímeros de estireno pueden usarse en particular SAN u otros copolímeros de estireno libres de caucho. Ejemplos del componente B son matrices de copolímero habituales, tal como por ejemplo copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) preparados mediante polimerización en masa, polimerización en emulsión o en solución. También son adecuadas mezclas de matrices de polímero, tal como por ejemplo SAN más PMMA, poliamida o policarbonato, tal como se describe por ejemplo en Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (VCH-Verlag, 5ª edición, 1992, pág. 633 y siguiente).

De manera especialmente preferente comprende el componente B como componente α, β -insaturado acrilonitrilo, así como estireno y/o α -metilestireno como componente vinílico aromático.

En otra forma de realización de la invención se prepara una masa moldeable, que contiene uno o varios copolímeros de estireno B, estando constituido este copolímero de estireno B por dos o tres monómeros del grupo de estireno, acrilonitrilo y/o α -metilestireno. La matriz dura B se prepara preferentemente a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o α -metilestireno mediante polimerización en masa o en presencia de uno o varios disolventes. A este respecto se prefieren copolímeros B con masas molares M_w de 15.000 a 300.000 g/mol, pudiéndose determinar las masas molares por ejemplo mediante dispersión de luz en tetrahidrofurano (CPG con detección de UV).

El componente B se prepara preferentemente por medio de polimerización en sustancia, polimerización en emulsión o polimerización en solución. De manera especialmente preferente se realiza la polimerización en presencia del 0 % al 20 % en peso, con respecto a toda la mezcla, de disolventes aromáticos, tales como tolueno, xileno o etilbenceno. Puede extraerse más detalle con respecto a la preparación del componente B también del Kunststoff-Handbuch (Vieweg-Daumiller, tomo V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 124, líneas 12 y siguientes).

65

La matriz dura B puede contener por ejemplo:

(Ba) poliestirenoacrilonitrilo, preparado, con respecto a (Ba), a partir del 60 % al 85 % en peso de estireno y del 15 % al 40 % en peso de acrilonitrilo,

- 5 o
 (Bb) poli- α -metilestirenoacrilonitrilo, preparado, con respecto a (Bb), a partir del 60 % al 85 % en peso de α -metilestireno y del 15 % al 40 % en peso de acrilonitrilo, o
 (Bc) una mezcla de la matriz de copolímeros (Ba) y de la matriz de copolímeros (Bb).

- 10 La matriz de copolímero B puede obtenerse también mediante copolimerización de acrilonitrilo, estireno y α -metilestireno.

Componente C

- 15 Las composiciones o bien masas moldeables termoplásticas contienen del 0 % al 50 % en peso (con respecto a la suma de todos los componentes) de un copolímero de injerto C. El componente C es un copolímero de injerto, constituido por al menos un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico C1 como base de injerto y al menos dos envolturas de injerto C2 y C3. Como base de injerto C1 para la preparación del segundo copolímero de injerto C se usa igualmente un polímero de éster de ácido acrílico reticulado. Para el tipo y manera de la preparación de la base de injerto C1 se aplica lo dicho en el componente A.

- 25 A diferencia del copolímero de injerto A, debe ser el copolímero de injerto C de partícula grande, concretamente debe presentar un diámetro de partícula promedio o bien tamaño de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de aproximadamente 200 a 800 nm, preferentemente en el intervalo de 300 a 700 nm. Es deseable cuando este copolímero de injerto C de partícula grande presenta una distribución del tamaño de partícula estrecha, siendo favorable cuando el cociente $Q = (d_{90}-d_{10}) / d_{50}$ es inferior a 0,3, preferentemente inferior a 0,2. Los polímeros de éster de ácido acrílico reticulados de partícula grande adecuados como base de injerto C1 pueden obtenerse según los procedimientos conocidos para la preparación de dispersiones de partícula grande, sin embargo de manera conveniente según el procedimiento de látex de simiente, tal como se ha descrito en el documento DE 1 911 882 para la preparación de polímeros ASA.

- 30 Según este procedimiento se somete a otra polimerización un caucho de polímero de éster de ácido acrílico reticulado de partícula pequeña (látex de polímero) con un diámetro de partícula promedio, cuyo diámetro de partícula se encuentra por tanto preferentemente por debajo de 120 nm y se ha obtenido tal como se ha descrito mediante polimerización en emulsión de ésteres de ácido acrílico, monómeros reticuladores así como eventualmente otros comonómeros, mediante adición de otros monómeros, emulsionante y eventualmente sustancia tampón. A este respecto se ajustan las condiciones (véase Journal of Applied Polymer Science, vol. 9 (1965), páginas 2929 a 2938) de modo que únicamente crecen posteriormente las partículas de polímero existentes del látex de simiente, sin embargo no se forman partículas de látex nuevas. Por regla general se usa un iniciador. El tamaño de partícula del caucho de partícula grande resultante puede ajustarse mediante variación de la relación de cantidades de látex de simiente con respecto a monómeros de la manera deseada.

- 35 Para la preparación del segundo copolímero de injerto C de acuerdo con la invención se usa, en presencia del caucho de partícula grande C1 anteriormente preparado, en primer lugar un monómero aromático de vinilo, en particular estireno, sin embargo eventualmente también α -metilestireno o un estireno alquilado en núcleo, tal como p-metilestireno y terc-butilestireno.

- 40 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 A; a este respecto puede añadirse otro emulsionante, sustancia tampón e iniciador.

El monómero que va a injertarse, en particular estireno, puede añadirse a la mezcla de reacción de una vez, en intervalos en varias etapas o preferentemente de manera continua durante la polimerización.

- 55 La copolimerización de injerto se conduce de modo que resulta un grado de injerto del 2,5 % al 25 % en peso, preferentemente del 10 % al 20 % en peso, en el copolímero de injerto C.

- 60 En una segunda etapa se continúa entonces la copolimerización de injerto con una mezcla de monómeros, o sea al menos un monómero aromático de vinilo, en particular estireno, y al menos un monómero polar que puede copolimerizarse, en particular acrilonitrilo, en la relación de 90 : 10 a 60 : 40, preferentemente de 80 : 20 a 65 : 35. Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo se han mencionado ya en la descripción de la primera etapa de injerto. Un ejemplo de un monómero polar que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado es acrilonitrilo. Aparte de acrilonitrilo puede usarse metacrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, ácido acrílico, anhídrido maleico, acrilamida y/o vinilmetiléter. Se prefiere acrilonitrilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo o sus mezclas. Se prefieren especialmente para la 2ª etapa del injerto sobre todo estireno y acrilonitrilo, además α -metilestireno y acrilonitrilo así como estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo. También la segunda etapa de la

copolimerización de injerto se realiza de manera conveniente en el sistema existente; a este respecto puede añadirse en caso necesario otro emulsionante e iniciador. La mezcla de monómeros que va a injertarse puede añadirse de nuevo de una vez, en intervalo en varias etapas o preferentemente de manera continua. La copolimerización de injerto se conduce de modo que resulte un grado de injerto del 10 % al 45 % en peso, preferentemente del 15 % al 40 % en peso, en el copolímero de injerto C.

Componente D

Como otro componente D contienen las composiciones termoplásticas eventualmente del 0 % al 15 % en peso, con frecuencia del 0,1 % al 15 % en peso, frecuentemente también del 0,1 % al 5 % en peso (con respecto a la suma de todos los componentes) de uno o varios aditivos (coadyuvantes y sustancias de adición) distintos a los componentes A a C. En este caso pueden mencionarse ésteres orgánicos, cargas minerales en forma de partícula, coadyuvante de procesamiento, estabilizadores y agentes retardadores de la oxidación, agentes contra la degradación térmica y degradación mediante luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes ignífugos, colorantes y pigmentos y plastificantes.

Los ésteres han de entenderse como compuestos de bajo peso molecular. De acuerdo con la presente invención pueden usarse también dos o más de estos compuestos. En general se encuentran los compuestos con un peso molar inferior a 3000 g/mol, preferentemente inferior a 150 g/mol.

Las cargas minerales en forma de partículas pueden facilitarse por ejemplo mediante ácido silícico amorfo, carbonatos tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio (creta), cuarzo pulverizado, mica, los más diversos silicatos tales como arcillas, muskovita, biotita, suzoita, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldspato, silicatos de calcio tales como wollastonita o caolín, caolín especialmente calcinado.

Pueden usarse cargas en forma de fibras tales como fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio, fibras de aramida o preferentemente fibras de vidrio, donde al menos el 50 % en peso de las cargas en forma de fibras (fibras de vidrio) presentan una longitud de más de 50 mm. Preferentemente presentan al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio una longitud de más de 60 μm . La longitud de las fibras de vidrio se refiere a una pieza moldeada acabada, que se obtiene por ejemplo según el moldeo por inyección. A este respecto pueden añadirse las fibras de vidrio a las masas moldeables ya en la forma tronzada de manera correspondiente o también en forma de cordones sinfín (Rovings).

Entre estabilizadores UV se encuentran por ejemplo distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, que pueden usarse en general en cantidades de hasta el 2 % en peso.

De acuerdo con la invención pueden añadirse a la masa moldeable termoplástica agentes retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos. Pueden usarse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, eventualmente en unión con ácidos que contienen fósforo o bien sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de la mezcla.

Además pueden añadirse de acuerdo con la invención agentes de deslizamiento y de desmoldeo, por regla general en cantidades de hasta un 1 % en peso a la masa termoplástica. Pueden mencionarse en este caso ácido esteárico, alcohol estearílico, estearatos de alquilo y amidas de ácido esteárico, preferentemente Irganox®, así como ésteres del pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga.

Pueden usarse las sales de calcio, de cinc o de aluminio del ácido esteárico así como dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona. Además pueden usarse también copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como agentes de deslizamiento y de desmoldeo. Además pueden usarse ceras naturales así como sintéticas. Pueden mencionarse ceras de PP, ceras de PE, ceras de PA, ceras de PO injertadas, ceras de HDPE, ceras de PTFE, ceras de EBS, cera montana, cera carnauba y ceras de abejas.

Los agentes ignífugos pueden ser tanto compuestos que contienen halógeno como también compuestos libres de halógeno. Los compuestos halogenados adecuados, prefiriéndose compuestos bromados a los compuestos clorados, siguen siendo estables en la preparación y el procesamiento de la masa moldeable de acuerdo con la invención, de modo que no se liberen gases corrosivos. Preferentemente se usan compuestos libres de halógeno, tal como por ejemplo compuestos de fósforo, en particular óxidos de fosfina y derivados de ácidos del fósforo y sales de ácidos y derivados de ácidos del fósforo.

De manera especialmente preferente contienen los compuestos de fósforo grupos éster, alquilo, cicloalquilo y/o arilo. Igualmente son adecuados compuestos de fósforo oligoméricos con un peso molecular inferior a 2000 g/mol, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 0 363 608.

Además pueden estar contenidos pigmentos y colorantes. Éstos están contenidos generalmente en cantidades del 0 % al 15, preferentemente del 0,1 % al 10 % y en particular del 0,5 % al 8 % en peso. Los pigmentos para la coloración de termoplásticos se conocen en general, véase por ejemplo R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der

Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, pág. 494 a 510. Como primer grupo preferente de pigmentos pueden mencionarse pigmentos blancos tal como óxido de cinc, sulfuro de cinc, blanco de plomo ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), litopones, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones cristalinas más corrientes (tipo rutilo y anatasa) del dióxido de titanio se usa en particular la forma rutilo para la coloración de blanco de las masas moldeables de acuerdo con la invención.

Los pigmentos de color negros, que pueden usarse de acuerdo con la invención, son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro espinela ($\text{Cu(Cr, Fe)}_2\text{O}_4$), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, óxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio así como de manera especialmente preferente negro de carbón, que se usa en la mayoría de los casos en forma de negro de horno o negro de gas (véase con respecto a esto G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), pág. 78 y siguientes). Lógicamente pueden usarse de acuerdo con la invención para el ajuste de determinados tonos de color pigmentos de color inorgánicos tal como verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos tales como pigmentos azoicos y ftalocianinas. Los pigmentos de este tipo pueden obtenerse generalmente en el comercio. Además puede ser ventajoso usar los pigmentos o bien colorantes mencionados en mezcla, por ejemplo negro de carbón con ftalocianinas de cobre, dado que se facilita generalmente la dispersión de color en los termoplásticos.

El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención conduce a objetos con formación de coagulado y revestimiento reducida en el recipiente de reacción, así como a buenas propiedades mecánicas en comparación con el estado de la técnica. Mediante la baja formación de coagulado puede mejorarse significativamente el rendimiento y puede conseguirse una pureza más alta del producto. La optimización del proceso de acuerdo con la invención mejora tanto la preparación de copolímeros de injerto de partícula pequeña como también de partícula grande.

La preparación general de polímeros de injerto de partícula pequeña (de 50 a 150 nm) así como de partícula grande (de 200 a 800 nm) se describe en el documento EP-A 0450485.

Se añade con frecuencia acrilato de butilo cuando se añade una solución de una sal como coadyuvante de polimerización, preferentemente carbonato de sodio o carbonato de potasio. El valor de pH durante la polimerización puede ajustarse entre 6 y 10.

A continuación puede realizarse la polimerización. A continuación puede injertarse el caucho obtenido con una mezcla de estireno y acrilonitrilo.

Preferentemente, para la preparación de la masa moldeable termoplástica se mezcla de manera intensiva una masa fundida del copolímero "duro" B (por ejemplo SAN) con el copolímero de injerto A (preparado usando tampón), y eventualmente con el copolímero de injerto C y los aditivos D, a una temperatura por encima de 200 °C. Como alternativa puede mezclarse el copolímero B con el copolímero de injerto C y los aditivos D.

El mezclado de los componentes A y B, eventualmente con el copolímero de injerto C y los aditivos D (o bien de los componentes B, C y D), puede realizarse según todos los procedimientos conocidos. Cuando los componentes se han preparado por ejemplo mediante polimerización en emulsión, es posible por ejemplo mezclar entre sí las dispersiones de polímero obtenidas, en esto hacer precipitar conjuntamente los polímeros y procesar la mezcla de polímeros. Se prefiere especialmente sin embargo el mezclado de los componentes A y B, y eventualmente del copolímero de injerto C y de los aditivos D, mediante extrusión conjunta, amasado o laminado de los componentes, habiéndose aislado los componentes en caso necesario previamente de la solución o dispersión acuosa obtenida en la polimerización. Los productos de la copolimerización de injerto (componente A y eventualmente C), que se obtuvieron de dispersión acuosa, pueden deshidratarse también sólo parcialmente y mezclarse como grumos húmedos con el componente duro B (por ejemplo SAN). Sin embargo ha de prestarse atención a que durante el mezclado se realiza el secado completo de los copolímeros de injerto.

Las masas termoplásticas de acuerdo con la invención pueden procesarse según los procedimientos habituales para el procesamiento de termoplásticos, tal como por ejemplo extrusión y moldeo por inyección, para dar distintos cuerpos moldeados, tal como por ejemplo muebles para interior y exterior, piezas de carrocería, barcos, señales, cubiertas de semáforo y muebles infantiles.

La invención se explica en más detalle mediante los ejemplos y las reivindicaciones.

Ejemplos

Con respecto a los procedimientos de medición:

El módulo E se determina según la norma ISO 527-2:1993.

El tamaño de partícula promedio, definido mediante el valor d_{50} de la distribución del tamaño de partícula, se mide con ayuda de HDC (cromatografía hidrodinámica, W. Wohlleben, H. Schuch en "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", 2010, editores: L. Gugliotta, J. Vega, pág. 130 - 153).

ES 2 665 644 T3

La resistencia al choque en la probeta entallada (kJ/m^2) se mide según la norma DIN 53 453 (ISO 179 1eA). La MVR (220/10) se determina según la norma ISO 1133.

Con respecto a la preparación general:

5 Para la preparación de las composiciones se mezclaron profundamente los respectivos componentes en una prensa extrusora (prensa extrusora de doble husillo ZSK 30 de la empresa Werner & Pfleiderer) a una temperatura de 240 °C.

10 El coagulado del polímero de injerto A se separó por filtración tras el ensayo, se secó y se pesó. Los depósitos/revestimiento en las partes de la instalación (tal como por ejemplo pared del recipiente, agitador) se evaluó independientemente uno de otro por en cada caso 5 colaboradores.

15 A) Preparación del copolímero de injerto de partícula pequeña (tamaño de partícula 100 nm)

La preparación de la base de injerto A se realiza de manera análoga al documento EP-A 0450485 (copolímero de injerto A, véase la página 7, línea 11). A este respecto se disuelve la correspondiente sal (en cantidad correspondiente) en primer lugar en el recipiente y a continuación se realiza la polimerización, tal como se describe en el documento EP 0450485. Para la comparación se realizó el experimento V6 de manera análoga.

20 El polímero de injerto de acrilato C y el componente duro B (copolímero SAN) se prepararan de manera análoga al documento EP 0450485. Los experimentos se realizaron con 3,2 kg de caucho de injerto.

25 a1) Preparación de la base de injerto

Se indican en cada caso las proporciones en peso. Se calientan 16 partes en peso de acrilato de butilo (BA) y 0,4 partes en peso de acrilato de dihidroclorociclopentadienilo (DCPA) en 150 partes en peso de agua con adición de una parte de la sal de sodio de un ácido parafinasulfónico C12-C18, 0,3 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y las cantidades indicadas de manera correspondiente de carbonato de sodio o bien bicarbonato de sodio (véase la tabla 1) con agitación hasta 60 °C. 10 minutos tras el arranque de la reacción de polimerización se añadió en el intervalo de 3 horas una mezcla de 82 partes en peso de acrilato de butilo y 1,6 partes en peso de DCPA. Tras finalizar la adición de monómeros se dejó reaccionar posteriormente aún durante una hora.

35 El caucho obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido en sólidos del 40 % en peso. La distribución del tamaño de partícula era estrecha (cociente $Q = 0,20$).

a2) Preparación del copolímero de injerto

40 Se mezclaron 4200 g de la emulsión preparada según las instrucciones (a1) con 2300 g de agua y 5,4 g de peroxodisulfato de potasio y se calentaron con agitación hasta 65 °C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se dosificó a esto en el transcurso de 3 horas una mezcla de 840 g de estireno y 280 g de acrilonitrilo. Tras finalizar la adición se mantuvo la emulsión aún durante 2 horas a 65 °C. El polímero de injerto se hizo precipitar por medio de solución de cloruro de calcio a 95 °C a partir de la emulsión, se lavó con agua y se secó en un flujo de aire caliente. Los tamaños de partícula promedio de los copolímeros de injerto obtenidos están expuestos en la tabla 1.

45 b) Preparación de las correspondientes masas moldeables

50 Para la preparación de las masas moldeables termoplásticas se introducen los polímeros de injerto en forma de partícula descritos anteriormente en un componente duro, es decir el copolímero SAN (75 : 25). La introducción puede realizarse por ejemplo debido a que el o bien los polímeros de injerto en forma de partícula se aíslan (se hacen precipitar) de la emulsión mediante adición de un electrolito, y a continuación, eventualmente tras secado, se mezclan mediante extrusión conjunta, amasado o laminado con el componente duro (SAN).

55 c) Preparación del copolímero de injerto de partícula grande C

c1) Preparación de la base de injerto

60 A un recipiente de 2,5 partes en peso del caucho preparado tal como se describe en a1) se añadieron tras la adición de 50 partes en peso de agua y 0,1 partes en peso de peroxodisulfato de potasio en el transcurso de 3 horas por un lado una mezcla de 49 partes en peso de acrilato de butilo y 1 parte en peso de DCPA y por otro lado una solución de 0,5 partes en peso del carbonato de sodio o bien bicarbonato de sodio de un ácido parafinasulfónico C₁₂ a C₁₈ en 25 partes en peso de agua. A este respecto ascendía la temperatura del recipiente a 60 °C. Tras finalizar la alimentación se polimerizó posteriormente durante dos horas. El caucho obtenido tenía un contenido en sólido del 40 %. El tamaño de partícula promedio (promedio en peso) del caucho se determinó en 410 nm.

65

c2) Preparación del copolímero de injerto

Se mezclaron 150 partes en peso del caucho obtenido según c1) con 15 partes en peso de estireno y 60 partes en peso de agua y se calentaron con agitación tras adición de otras 0,03 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,05 partes en peso de peróxido de lauroilo durante 3 horas hasta 65 °C. La dispersión obtenida se polimerizó con 25 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la proporción 75:25 durante otras 4 horas, se hizo precipitar por medio de solución de cloruro de calcio a 95 °C, se separó, se lavó con agua y se secó en un flujo de aire caliente. El grado de injerto se determinó en un 40 %.

10 d) Mezclas con SAN

Por medio de mezclas preparadas de los copolímeros de injerto obtenidos (experimento 1, 3 y V6) y un componente duro habitual en el comercio, copolímero SAN de estireno:acrilonitrilo (75:25) se sometió a estudio una posible influencia sobre las propiedades mecánicas anteriormente mencionadas de la masa moldeable termoplástica. La relación en peso de matriz de SAN con respecto a copolímero de injerto asciende en este caso a 70:30.

Tabla 1 - Comparación del tamaño de partícula (tras reacción de injerto), valor de pH (al final de la reacción), formación de coagulado y formación de revestimiento en distintas condiciones. Los experimentos 1 a 5 varían la cantidad de Na₂CO₃ y el experimento V6 se tampona con NaHCO₃ durante la reacción (Rk). La mezcla básica total teórica es 3,2 kg. La sal usada como tampón se menciona con cantidad molar, con respecto al KPS usado como iniciador (base de injerto y envoltura de injerto total).

Experimento	Sal usada (cantidad molar)	Tamaño de partícula (tras Rk de injerto en nm)	Valor de pH (al final de la reacción)	Coagulado (g)	Formación de revestimiento (evaluación independiente)
1	Na ₂ CO ₃ : 0,1	75	5,4	3,3	muy poca
2	Na ₂ CO ₃ : 1,0	92	7,3	5	poca
3	Na ₂ CO ₃ : 1,25	98	7,5	5	poca
4	Na ₂ CO ₃ : 1,9	114	7,8	5	poca
5	Na ₂ CO ₃ : 2,5	132	8,1	5	poca
V6	NaHCO ₃ : 2,0	99	7,5	23	muy fuerte

Tal como puede observarse en la tabla 1, tanto la formación de coagulado como también la formación de revestimiento en el recipiente de reacción con una cantidad de Na₂CO₃ de 0,1 (cantidad molar con respecto a KPS total) en la polimerización de injerto es la más baja, sin embargo no se modifica mucho con una cantidad de Na₂CO₃ entre 1,0 y 2,5.

El experimento V6 muestra por el contrario una alta formación de coagulado así como una fuerte formación de revestimiento en el recipiente de reacción con el uso de NaHCO₃.

Para obtener tras la reacción de injerto un tamaño de partícula de aprox. 100 nm, se requieren de manera preferente únicamente 1,25 mol de Na₂CO₃, con respecto a KPS, en lugar de 2,0 mol de NaHCO₃ con respecto a KPS. Por consiguiente se requiere una cantidad de sal de tampón más baja con igual tamaño de partícula de las partículas de polímero de injerto.

Tabla 2 - Comparación del tamaño de partícula (D₅₀ tras la reacción de injerto), valor de pH (al final de la reacción), formación de coagulado y formación de revestimiento en la pared en distintas condiciones.

Los experimentos 7 a 13 varían la cantidad molar de Na₂CO₃ (con respecto a KPS total) y el experimento V14 muestra los resultados con una reacción tamponada con NaHCO₃. La mezcla básica total teórica es 3,2 kg.

	Cantidad molar de Na ₂ CO ₃ con respecto a KPS _{total}	Valor de pH (al final de la reacción)	HDC (D ₅₀)	Coagulado seco (pesado)	Formación de revestimiento en la pared
				g	
7	0,1	4,3	572	1,2	muy poca
8	0,5	7,1	571	1	muy poca
9	1	7,5	567	1,5	muy poca
10	1,25	7,6	592	2	muy poca
11	1,5	7,9	654	1,8	muy poca
12	2	8,2	817	2,1	muy poca
13	2,5	8,3	964	7,4	poca
comparación NaHCO ₃ en lugar de Na ₂ CO ₃					
V14	2	7,7	666	16,8	fuerte

Tabla 3 – Comparación de las propiedades mecánicas y de la procesabilidad de los productos de copolímero de injerto mezclados con SAN (75 : 25) de los experimentos 1 (baja cantidad carbonato de sodio), 3 (cantidad más grande de carbonato de sodio) y V6 (cantidad más grande de hidrogenocarbonato de sodio).

Caucho de experimento	MVR (220/10)	Módulo E (MPa)	Resistencia al choque en la probeta entallada Ak [kJ/m ²], 23 °C
1	5,5	2521	3,48
3	5,4	2495	3,83
V6	5,8	2529	3,19

- 5 De la tabla 3 se deduce que las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas fabricadas con SAN usando los copolímeros de injerto tamponados con Na₂CO₃ no se alteran de manera negativa. Así no se modifican MVR (*melt flow rate*) ni el módulo E en el contexto de errores de medición en comparación con el experimento de comparación V6, se mejora la resistencia al choque en la probeta entallada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica que contiene:

- 5 del 10 % al 40 % en peso al menos de un copolímero de injerto A que contiene del 50 % al 70 % en peso, con respecto a A, de una base de injerto A1 de un polímero de éster acrílico reticulado, elastomérico y del 30 % al 50 % en peso, con respecto a A, de una envoltura de injerto A2 de un monómero aromático de vinilo y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado, en la relación en peso de 80 : 20 a 65 : 35,
- 10 del 50 % al 90 % en peso de una matriz dura B de uno o varios copolímeros de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y/o fenilmaleinimida, del 0 % al 50 % en peso de otro copolímero de injerto C distinto del copolímero de injerto A con un diámetro de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 200 a 800 nm, que contiene
- 15 del 50 % al 80 % en peso, con respecto a C, de un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico C1 distinto de A1, del 2,5 % al 25 % en peso, con respecto a C, de una primera envoltura de injerto C2 de un monómero aromático de vinilo y del 10 % al 45 % en peso, con respecto a C, de una segunda envoltura de injerto C3 de una mezcla de un monómero aromático de vinilo C31 y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado C32 en la relación en peso de C31 con respecto a C32 de 90 : 10 a 60 : 40 y del 0 % al 15 % en peso de uno o varios aditivos D,

20 donde la suma de A y B, y eventualmente C y D resulta el 100 % en peso, y donde la reacción para la preparación del polímero de éster acrílico A y la reacción para la preparación del copolímero C se realiza en presencia de 0,01 a 4 veces la cantidad molar de carbonato de sodio con respecto a la suma de la cantidad molar de iniciador, en particular KPS, usada en la preparación de la base de injerto y envoltura de injerto.

25 2. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la reivindicación 1, donde la base de injerto A1 está constituida por del 55 % al 65 % en peso, con respecto a A, de partículas de polímero de acrilato con un tamaño de partícula promedio de 50 a 120 nm, y la envoltura de injerto A2 está constituida por del 35 % al 45 % en peso, con respecto a A, de estireno y acrilonitrilo.

30 3. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, donde la distribución del tamaño de partícula de la base de injerto A1 Q asciende a de 0,01 a 0,5, en particular Q a de 0,1 a 0,4.

35 4. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el tamaño de partícula promedio de las partículas del componente A tras la reacción de injerto se encuentra en el intervalo de 70 a 150 nm.

40 5. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la formación de coagulado de la envoltura de injerto A2 se encuentra en un intervalo entre el 0,01 % y el 0,5 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de injerto.

45 6. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el carbonato de sodio en la preparación de los copolímeros de injerto A y/o C se usa en una cantidad de 0,01 a 2,5 mol, en particular de 0,1 a 2,5 mol, con respecto a la suma de las cantidades molares de la cantidad de iniciador, en particular KPS, usada en la base de injerto y envoltura de injerto.

50 7. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la masa moldeable contiene del 1 % al 50 % en peso al menos de un copolímero de injerto C distinto del copolímero de injerto A.

55 8. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la masa moldeable contiene del 0,1 % al 15 % en peso, en particular del 0,1 % al 5 % en peso al menos de un aditivo D.

60 9. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, donde la masa moldeable contiene del 1 % al 50 % en peso al menos de un copolímero de injerto C y el tamaño de partícula promedio de las partículas del componente C tras la reacción de injerto se encuentra en el intervalo de 300 a 700 nm.

65 10. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, donde la correspondiente cantidad de carbonato de sodio se disuelve en primer lugar en un recipiente y entonces se alimenta a la polimerización.

11. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, donde durante la copolimerización de injerto se añade una solución de carbonato de sodio

junto con una solución de KPS de manera continua.

12. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica que contiene:

- 5 del 50 % al 90 % en peso de una matriz dura B de uno o varios copolímeros de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y/o fenilmaleinimida,
 del 10 % al 50 % en peso de un copolímero de injerto C con un tamaño de partícula promedio (promedio en peso) en el intervalo de 200 a 800 nm, que contiene del 50 % al 80 % en peso, con respecto a C, de un polímero de éster acrílico reticulado elastomérico C1,
 10 del 2,5 % al 25 % en peso, con respecto a C, de una primera envoltura de injerto C2 de un monómero aromático de vinilo y del 10 a 45 % en peso, con respecto a C, de una segunda envoltura de injerto C3 de una mezcla de un monómero aromático de vinilo C31 y un monómero polar, que puede copolimerizarse, etilénicamente insaturado C32, en la relación en peso de C31 con respecto a C32 de 90 : 10 a 60 : 40 y del 0 % al 15 % en peso, en particular del 0,1 % al 5 % en peso, de uno o varios aditivos D,

15 donde la suma de B y C, y eventualmente D, resulta el 100 % en peso y donde la reacción para la preparación del polímero de éster acrílico C se realiza en presencia de 0,01 a 4 veces, en particular de 0,1 a 2,5 veces la cantidad molar de carbonato de sodio con respecto a la suma de la cantidad molar de iniciador, en particular KPS, usada en la preparación de la base de injerto y envoltura de injerto de C.

- 20 13. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la reivindicación 12, donde la formación de coagulado de la envoltura de injerto del componente C se encuentra en un intervalo entre el 0,01 % y el 0,5 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de injerto C.

- 25 14. Uso de la masa moldeable termoplástica obtenida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 13 para la fabricación de cuerpos moldeados, láminas o revestimientos.

- 30 15. Cuerpos moldeados, láminas y revestimientos a partir de una masa moldeable termoplástica, preparada según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 13.