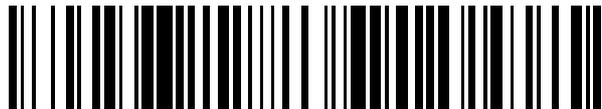


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 781**

51 Int. Cl.:

**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: **26.08.2014 PCT/EP2014/068037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028449**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2014 E 14766670 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3039072**

54 Título: **Composición de copolímero de estireno con brillo mejorado**

30 Prioridad:

**27.08.2013 EP 13181799**

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

**12.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NIESSNER, NORBERT;  
BÖCKMANN, PHILIPP;  
STAAL, MAARTEN y  
MINKWITZ, ROLF**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 703 781 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).

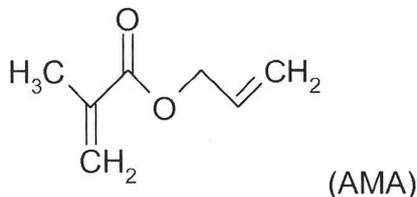
## DESCRIPCION

Composición de copolímero de estireno con brillo mejorado

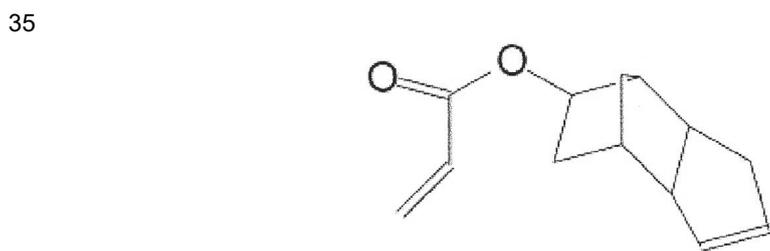
5 La presente invención se refiere a composiciones termoplásticas, que contienen al menos un copolímero de estireno y al menos un componente de caucho. Objeto de la invención son composiciones de copolímero de acrilato estireno acrilonitrilo (ASA) y un procedimiento para la fabricación de estas composiciones de copolímeros con brillo mejorado y estabilidad mejorada a la intemperie y a UV.

10 Las composiciones termoplásticas contienen a menudo cauchos de injerto como modificadores de la tenacidad al impacto, ver por ejemplo los documentos DE-A 1260135 y DE-A 2311129. Si una composición contiene copolímeros de estireno, en particular copolímeros de estireno acrilonitrilo (SAN), entonces se incrementa la actividad de los copolímeros de injerto con respecto a su acción modificadora de la tenacidad al impacto a medida que se incrementa el tamaño de los copolímeros de injerto. En el caso de empleo de cauchos de injerto divididos pequeños, existe también el problema de que la tenacidad de las masas que modifican la tenacidad al impacto depende en gran medida de la temperatura de procesamiento. Las composiciones de polímeros con tenacidad al impacto mejorada con una capacidad de coloración buena permanente se pueden obtener a través de la mezcla de un componente de caucho dividido grande con un componente de caucho dividido pequeño (partículas de caucho bimodales), como se describe en el documento DE-A 2826925.

20 Las propiedades de copolímeros de ASA se pueden mejorar cuando la "fase blanda" polímero, es decir, el componente de injerto, contiene un reticulante. Por reticulante se entienden compuestos monómeros al menos bi-funcionales con al menos dos grupos reactivos insaturados, en particular enlaces dobles-C=C. Los reticulantes pueden ser cíclicos o no-cíclicos. Así, por ejemplo, el documento US 4.876.313 describe los llamados polímeros "core-shell" (de núcleo y funda), que se pueden obtener a través de polimerización de la emulsión con reticulante. Como "monómeros de núcleo" se prefieren alquil(met)acrilatos o estireno y como "monómero de funda" se prefiere metil metacrilato y ácido metacrílico. Para los reticulantes no-cíclicos se emplea a menudo el alil(met)acrilato (AMA) en una cantidad de 1-10 % en peso.



30 También se conoce la utilización de reticulantes cíclicos, como por ejemplo el dicitopentadienilacrilato bicíclico (DCPA; acrilato del alcohol triciclodecenilo) de venta en el mercado en una cantidad de 0,5-5 % en peso.



35 Los copolímeros de emulsión de fases múltiples tenaces contra impacto del tipo ASA tienen un perfil de propiedades especialmente ponderado cuando la fase blanda del éster acrílico (componente de caucho), por ejemplo, de butilacrilato, contiene un reticulante. El documento EP-A 0535456 describe una masa moldeada termoplástica con tenacidad al impacto mejorada, que contiene un copolímero de estireno/acrilonitrilo (fase dura) y una copolímero de injerto de varias capas, a partir del cual se reticulan el núcleo y la primera funda de injerto con 0,1 a 10 % en peso de un reticulante cíclico, en particular dicitopentadienilacrilato (DCPA).

45 En el documento DE-A 4006643 se describe una masa moldeada termoplástica a partir de un copolímero de estireno/acrilonitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo y un copolímero de injerto en forma de partículas. La base de injerto es un caucho de acrilato reticulada con un tamaño de las partículas de 30 a 1000 nm. Como reticulante se indican varios monómeros insaturados. Reticulante preferido y empleado de manera exclusiva es el éster de ácido acrílico de triciclodecenilacrilato (DCPA). La cantidad del reticulante es de 0,1 a 5 % en peso.

50 El estado mencionado de la técnica muestra que los reticulantes pueden estar contenidos o bien se pueden emplear

en diferentes cantidades. Los reticulantes mencionados en el estado de la técnica se pueden emplear en masa moldeadas de ASA con diferentes tamaños de las partículas hasta sólo con reducciones claras de propiedades importantes, como brillo y tonalidad amarilla. El documento DE-A 2826925 describe una masa termoplástica con tenacidad al impacto con buena capacidad de coloración, que está constituida por un copolímero de injerto (fase blanda) y un componente duro de copolímero-SAN.

La invención se refiere a la preparación de composiciones de polímeros termoplásticos mejoradas, que presentan también en aplicaciones exteriores o bien a la intemperie, un valor amarillo reducido y un brillo bueno.

La presente invención se refiere a composiciones de copolímeros termoplásticos que contienen (o están constituidas por) los siguientes componentes:

50-82 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por:

A11 60 a 70 % en peso de un estireno dado el caso sustituido,  
 A12 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo,  
 A13 0 a 10 % en peso de otro monómero copolimerizable;

al menos 15 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, que está constituido por:

A21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:

A211 80-99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C2-C4  
 A212 0,5-2,5 % en peso del reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
 A213 0,1-2,0 % en peso de otro reticulante (V2) no-cíclico, que contiene al menos dos grupos funcionales,  
 A214 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;

A22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

A221 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso sustituido  
 A222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo  
 A223 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;

0-5 % en peso, a menudo 0,5 - 5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos C.

Los % en peso se refieren, en general, a la composición total. Con frecuencia, los copolímeros de injerto A2 tienen un tamaño medio de las partículas de 80 a 115 nm.

Las composiciones de copolímeros termoplásticos mencionadas, pero también las composiciones mencionadas a continuación, puede contener también varios componentes-SAN (A1) y varios componentes de copolímeros de injerto. Presentan un brillo mejorado, en particular después del desgaste y un color amarillo mejorado, en particular después del desgaste.

La presente invención se refiere, además, a la preparación de composiciones de copolímeros termoplásticos mejoradas, que contienen (o están constituidas por) los siguientes componentes:

50-92 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por:

A11 60 a 70 % en peso de un estireno dado el caso sustituido,  
 A12 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo,  
 A13 0 a 10 % en peso de otro monómero copolimerizable;

10-35 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, que está constituido por:

B21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:  
 B211 80-99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C2-C4,  
 B212 0,5 -2,5 % en peso del reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
 B213 0,1 a 2,0 % en peso de otro reticulante (V2) no-cíclico, que contiene al menos dos grupos funcionales,

## ES 2 703 781 T3

B214 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;  
B22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:  
B221 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso polimerizable  
B222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo  
B223 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;

0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos C.

Con frecuencia, los copolímeros de injerto B2 tienen un tamaño medio de las partículas de 450-550 nm.

La presente invención se refiere a la preparación de composiciones de copolímeros termoplásticos mejoradas, que contienen al menos dos copolímeros de injerto A2 y B2 diferentes. En este caso, se pueden emplear dos copolímeros de injerto A2 y B2 fabricados separados, que están constituidos por una base de injerto de éster acrílico reticulado y una funda de copolímeros de acrilonitrilo/estireno, de manera que el tamaño medio del primer copolímero de injerto (A2) es con preferencia de 80 a 115 nm y el del segundo copolímero de injerto (B2) es de 450 a 550 nm. Reticulantes empleados con preferencia de la base de injerto respectiva son DCPA y AMA.

Estas composiciones contienen (o están constituidas por) los siguientes componentes:

50-82 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por: 60 a 70 % en peso de estireno así como de 30 a 40 % en peso acrilonitrilo, con preferencia de 60 a 65 % en peso de estireno así como de 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo;  
10-30 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, a menudo de 80 a 115 nm, que está constituido por:

A21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:

A211 a 99 % en peso de al menos de alquilacrilato de C4,  
A212 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
A213 0,1 a 0,9 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2), que contiene al menos dos grupos funcionales,  
A214 0 a 5 % en peso de otro monómero copolimerizable;

A22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

A221 71 a 80 % en peso de estireno  
A222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo;

5-20 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, a menudo de 450 a 550 nm, que está constituido por:

B21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:

B211 hasta 99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C4  
B212 0,5-2,2 % en peso del reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
B213 0,1 a 0,9 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2), que contiene al menos dos grupos funcionales,  
B214 0 a 5 % en peso de otro monómero copolimerizable;

B22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

B221 71 a 80 % en peso de estireno;  
B222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo;

0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C.

Objeto de esta invención es también una composición de copolímeros termoplásticos, como se ha descrito anteriormente, que contiene al menos un copolímero de injerto A2 o B2, fabricado empleando el reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2).

Objeto de esta invención es también una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, que contiene al menos un copolímero de injerto A2 y al menos un copolímero de injerto B2,

fabricados en cada caso empleando el reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2).

5 Objeto de esta invención es también una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, que contiene (o está constituido por):

al menos 65 % en peso de un copolímero- SAN A1 de estireno y acrilonitrilo; al menos 18 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de

10 50 a 150 nm, a menudo de 80 a 115 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato; 10-15 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, a menudo de 450-550 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato;

15 0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C.

Objeto de esta invención es también una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, en el que como componente A1 se emplea un copolímero-SAN con un contenido de estireno de 65 % en peso y un contenido de acrilonitrilo de 35 % en peso, y el copolímero-SAN presenta una masa molar media Mw de 120.000 a 180.000 g/mol.

20 Objeto de esta invención es también una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, que contiene (o está constituida por):

al menos 65 % en peso de un copolímero-SAN de estireno (65) y acrilonitrilo (35);

25 18-22 % en peso de un copolímero de injerto con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, a menudo de 80-115 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato, fabricado empleando el reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2);

30 10-15 % en peso copolímero de injerto B2) con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, a menudo de 450-550 nm sobre la base de un caucho de butilacrilato empleando el reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2);

35 0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C, de manera que el contenido del copolímero-SAN A1, por una parte, y el contenido de acrilonitrilo de las fundas de injerto-SAN de los componentes de injerto A2 y B2, por otra parte, se diferencian al menos en un 5 % en peso en el contenido de acrilonitrilo.

40 Objeto de esta invención es también una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, que contiene (o que está constituida por): al menos 65 % en peso de un copolímero-SAN A1 de estireno (65) y de un copolímero-SAN A1 de estireno (65) y acrilonitrilo (35);

45 18-22 % en peso de un copolímero de injerto-ASA A2 con un tamaño medio de las partículas de 150 a 200 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato, empleando de 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato y de 0,1-0,9 % en peso del reticulante no-cíclico alilmetacrilato;

50 10-15 % en peso de un copolímero de injerto-ASA B2 con un tamaño medio de las partículas de 450 a 550 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato y fabricado empleando de 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato y de 0,1-0,9 % en peso del reticulante no-cíclico alilmetacrilato;

1-5 % en peso de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C,

La relación en peso del componente A2 con respecto al componente B2 es a menudo de 3:1 a 1:1. Las relaciones en peso respectivas son en las composiciones de polímero a menudo:

- 55 a) de A1 y A2 de 65:35 a 75:25, a menudo de 70:30;  
 b) de A1 y B2 de 65:35 a 75:25, a menudo de 70:30;  
 c) de A1, A2 y B2 de aproximadamente 70:20:10.

60 La invención se refiere, además, a un procedimiento para la fabricación de una composición de copolímero termoplástico, como se ha descrito anteriormente, en la que se producen al menos un copolímero-SAN A1, que está constituido por un estireno dado el caso sustituido y acrilonitrilo, así como al menos un copolímero de injerto A2 y/o B2 con morfología definida de base de injerto-funda de injerto, y se mezclan estos componentes, dado el caso, con las otras sustancias auxiliares y/o aditivos C.

También se refiere a un procedimiento para la fabricación de una composición de copolímero termoplástico, en el que se fabrican al menos un copolímero-SAN A1, que está constituido por 60-70 % en peso, a menudo de 60-65 % en peso de un estireno dado el caso sustituido y 30-40 % en peso, a menudo de 30-35 % en peso de acrilonitrilo, así como al menos un copolímero de injerto A2 y/o B2 y se mezclan estos componentes, dado el caso, con las otras sustancias auxiliares y/o aditivos C, en el que el o bien los copolímeros de injerto A2 y/o B2 se fabrican a partir de:

a) 60-80 % en peso de una base de injerto a partir de un material con una temperatura de transición vítrea Tg inferior a 0°C, constituido a partir de 80-99 % en peso al menos un alquilacrilato de C2-C4, 0,5 a 2,5 % en peso del reticulante dicitropentadienilacrilato (V1) y de 0,1 a 2 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2) que contiene al menos dos grupos funcionales.

b) 20-40 % en peso de una funda de injerto que está constituida de 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso sustituido, de 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo.

Objeto de la invención es también la utilización de la composición termoplástica para la fabricación de cuerpos moldeados, láminas, fibras o recubrimientos, en particular para la fabricación de cuerpos moldeados o recubrimientos para aplicaciones exteriores.

La invención se refiere también a cuerpos moldeados, láminas, fibras o recubrimientos, que contienen una composición termoplástica, como se ha descrito anteriormente, o que está constituida por esta composición. A través de la combinación especial de reticulantes en la fabricación de los copolímeros-ASA se puede realizar un brillo óptimo así como un color amarillo bueno, también después de desgaste más prolongado, lo que es especialmente ventajoso para aplicaciones exteriores, por ejemplo en piezas de automóviles.

A continuación se caracterizan los componentes individuales de las composiciones.

#### Componente A1

El componente A1 se emplea en cantidades de 50 a 82 % en peso, con preferencia de 65 a 80 % en peso.

Como monómeros A11 son adecuados estireno y derivados de estireno como  $\alpha$ -metilestireno y estirenos alquilados en el núcleo, como p-metilestireno y/o terc.-butilestireno. Se emplean con preferencia estireno,  $\alpha$ -metilestireno y/o p-metilestireno, en particular estireno.

Como monómeros A12 se emplean con preferencia acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, de manera especialmente preferida acrilonitrilo. La proporción del monómero A11 en el copolímero A1 es, en general, de 60 a 70 % en peso, con preferencia 65 a 70 % en peso. La proporción del monómero A12 en el copolímero A1 es, en general, de 30 a 40 % en peso, con preferencia 30 a 35 % en peso. El copolímero A1 puede contener, además, todavía hasta 10 % en peso de al menos otro monómero A13 copolimerizable como, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, fenilmaleinimida, anhídrido de ácido maleico, acrilamina y/o vinilmetiléter.

Con preferencia, A1 es un copolímero de estireno y acrilonitrilo. El copolímero-SAN se fabrica a menudo con (aproximadamente) 65 % en peso de estireno y (aproximadamente) 35 % en peso de AN, pero la proporción de AN también puede ser menor, por ejemplo de 32 a 34 % en peso. El copolímero-SAN tiene a menudo una masa molar Mw en el intervalo de 120.000 a 180.000 g/mol. La fabricación de A1 se puede realizar según métodos generalmente conocidos (DE-A 31 49 358, página 9, líneas 18 a 32 y DE-A 32 27 555, página 9, líneas 18 a 32), por ejemplo a través de copolimerización generalmente conocida de A11, A12 y, dado el caso, A13 en masa, solución, suspensión o emulsión acuosa a temperaturas habituales en aparatos conocidos.

#### Componente A2

El componente A2 se emplea, en general, en cantidades de al menos 15 % en peso, en el caso de utilización de varios cauchos con preferencia de 10 a 30 % en peso.

Como monómeros A211 para la fabricación de la base de injerto A21 del tipo de caucho se contemplan, en general, alquiléster de ácido (met)acrílico con un resto alquilo lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, con preferencia de 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren alquiléster de ácido acrílico con un resto alquilo lineal o ramificado con preferencia con 2 a 8 átomos de carbono, de manera especialmente preferida con 2 a 4 átomos de carbono, en particular n-butiléster de ácido acrílico. Los alquilésteres de ácido acrílico se pueden emplear en la fabricación de la base de injerto A21 individualmente o en mezcla.

Además, la base de injerto del tipo de caucho contiene al menos un reticulante no-cíclico (S213) y al menos un reticulante cíclico (A212). Por ejemplo, se emplean de 0,1 a 2,0 % en peso de alilmetacrilato y de 0,5 a 2,5 % en peso, a menudo de 0,9 a 2,5 % en peso del éster de ácido acrílico del alcohol triclododeceno

(d ciclopentadienilacrilato; DCPA).

Además, la base de injerto A21 del tipo de caucho puede contener hasta 18 % en peso de otros monómeros A214 copolimerizables. No obstante a menudo están presentes también otros reticulantes A214. Monómeros A214 adecuados son, por ejemplo, divinilbenceno, dialilmaleato, dialilfumarato y/o dialilftalato, dialilcianurato. Monómeros A221 adecuados para la fabricación de la funda de injerto A22 son monómeros aromáticos de vinilo como estireno y/o derivados de estireno, por ejemplo alquilestireno, con preferencia  $\alpha$ -metilestireno, y estirenos alquilados en el núcleo, como p-metilestireno y/o terc.-butil estireno. Se prefiere estireno.

Ejemplos de monómeros polares insaturados polimerizables A222 son acrilonitrilo, pero también se puede emplear metacrilonitrilo. Como otros monómeros copolimerizables A223 posibles pueden encontrar aplicación los siguientes compuestos. ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, metilmetacrilato, etilmetacrilato, fenilmaleinimida, acrilamida y vinilmetiléter. A223 preferido es metilmetacrilato y/o anhídrido de ácido maleico.

Con preferencia, la funda de injerto A22 es un copolímero de estireno y acrilonitrilo. La fabricación de copolímeros de injerto A2 divididos finos se puede realizar como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4006643 (página 2, línea 65 a página 3, línea 43).

#### Componente B2

El componente B2 se emplea en cantidades de 10 a 35 % en peso, en el caso de utilización de varios cauchos, se emplean con preferencia de 5 a 20 % en peso.

Como monómeros para la base de injerto B21 se utilizan los compuestos A211, A212, A213 y A214) correspondiente descritos anteriormente para la base de injerto A21. Como monómeros para la funda de injerto B22 se utilizan de la misma manera los compuestos (A221, A222 y A223) correspondientes descritos anteriormente para la funda de injerto A22.

La fabricación de copolímeros de injerto a partir de una base de injerto del tipo de caucho elastómero y de una funda de injerto se conoce en general, (ver, por ejemplo, el documento. DE 4006643 A1, página 2, línea 65 a página 3, línea 43; el documento DE 4131729 A1 página 3, línea 12 a página 4, línea 49). La fabricación de copolímeros de injerto B2 divididos grandes se puede realizar a través de injerto en dos fases, como se describe en el documento DE-A 3227555 (Componente B: página 8, línea 14 a página 10, línea 5) y el documento DE-A 31 49 358 (página 8, línea 14 a página 10, línea 5).

Para la fabricación de los copolímeros de injerto A2 se fabrica, en general, en primer lugar el polimerizado de éster de ácido acrílico A21 del tipo de caucho que sirve como base de injerto, por ejemplo a través de polimerización de la emulsión, polimerizando, por ejemplo, alquilacrilato A211 y el reticulante A212 y, dado el caso, A2134 y/o A214, por ejemplo, en emulsión acuosa de manera conocida en sí a temperaturas entre 20 y 100 °C, con preferencia entre 50 y 80 °C. Sobre éste látex de éster de ácido poliacrílico que aparece en este caso se puede injertar una mezcla de monómeros aromáticos de vinilo A221 con un monómero polar insaturado polimerizable A222 así como, dado el caso, otros monómeros A223, realizando la copolimerización de injerto de la misma manera con preferencia en emulsión acuosa.

La fabricación de los copolímeros de injerto B2 se realiza para la base de injerto B21 como se ha descrito anteriormente para A2, pero el injerto se puede realizar en dos fases, polimerizando, en general, en primer lugar el monómero aromático de vinilo en presencia de la base de injerto B21. En la segunda fase se puede realizar entonces la copolimerización de injerto con una mezcla que contiene al menos un monómero aromático de vinilo y acrilonitrilo. Las cantidades empleadas y contenidas en la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención de los diferentes componentes ya se han descrito al principio.

#### Componente C

Por lo demás, durante la polimerización, pueden encontrar aplicación las sustancias auxiliares habituales, por ejemplo en cantidades de 0 a 5 % en peso, a menudo de 0,5 a 5 % en peso. Se pueden mencionar, por ejemplo, emulsionantes, como sales alcalinas de ácidos alquilo o alquilarilo sulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol grado, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, o jabones de resina. También se emplean iniciadores de la polimerización, como por ejemplo persulfatos habituales, por ejemplo persulfato potásico o sistemas-Redox conocidos, sustancias auxiliares de la polimerización como por ejemplo sustancias tampón habituales, a través de las cuales se ajustan los valores-pH con preferencia de 6 a 9, por ejemplo bicarbonato sódico y/o pirofosfato sódico, y/o reguladores del peso molecular, por ejemplo mercaptano, terpinoles y/o  $\alpha$ -metilestireno dímero. Los reguladores del peso molecular se emplean a menudo en una cantidad de 0 a 3 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción.

Para la fabricación de la mezcla de polímeros de acuerdo con la invención se incorporan los diferentes polimerizados de injerto A2 y/o B2 en forma de partículas descritos anteriormente en el componente duro, es decir, el copolímero-SAN A1. La incorporación se puede realizar, por ejemplo, aislando el o los polimerizados en forma de partículas a través de la adición de un electrolito a partir de la emulsión y a continuación mezclando, dado el caso después del secado, a través de extrusión común, amasado o laminación con el componente duro. Durante la fabricación de esta mezcla se pueden añadir también las sustancias auxiliares y/o aditivos siguientes.

Los aditivos habituales pueden encontrar aplicación, por ejemplo en cantidades de 0 a 5 % en peso, a menudo de 0,5 a 5 % en peso.

Como sustancias aditivas pueden estar contenidas, por ejemplo, plastificantes, antiestáticos, agentes de protección de la luz, lubricantes, agentes impulsores, adhesivos, dado el caso otros plásticos termoplásticos compatibles, sustancias de relleno, sustancias tensioactivas, agentes antiinflamatorios, colorantes y pigmentos, estabilizadores contra oxidación, hidrólisis, luz (UV), calor o decoloración y/o agentes de refuerzo.

Como agentes protectores de la luz se pueden emplear todos los agentes protectores de la luz habituales, por ejemplo compuestos a base de benzofenona, benzotriazol, ácido cinámico, fosfitos y fosfonitos orgánicos así como aminas impedidas estéricamente.

Como lubricantes se contemplan, por ejemplo, hidrocarburos, como petróleo, parafinas, ceras-PE, ceras-PP, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos como ácidos grasos o ceras-PE oxidadas, amidas de ácido carboxílico así como ácido montánico así como éster de ácido carboxílico, por ejemplo con los alcoholes, etanol, alcoholes grasos, glicerina, etandiol, pentaeritrita y ácido carboxílico de cadena larga como componente ácido.

Como estabilizadores se pueden emplear antioxidantes habituales, por ejemplo antioxidantes fenólicos, por ejemplo monofenoles alquilados, ésteres y/o amidas del ácido b-(3,5-dibutil terciario-4-hidroxifenil-propiónico y/o benzotriazoles. De forma ejemplar se mencionan antioxidantes posibles en los documentos EP-A 698637 y EP-A 669367. En concreto, se mencionan como antioxidantes fenólicos 2,6-dibutil terciario-4-metilfenol, pentaeritritil-tetraquis-[3-(3,5-butilo terciario-4-hidroxifenil)-propionato y N,N'-di-(3,5-dibutil terciario-4-hidroxifenil-propionil)-hexametilendiamina. Los estabilizadores mencionados se pueden emplear individualmente o en mezcla.

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

Estas sustancias auxiliares y/o aditivos se pueden emplear tanto ya durante la fabricación del componente termoplástico A1, como también se pueden añadir a los componentes A1, A2 y/o B2 durante la fabricación de la mezcla.

Otro objeto de la invención son piezas moldeadas fabricadas a partir de las composiciones de polímeros de acuerdo con la invención. Las composiciones de polímeros de acuerdo con la invención se pueden producir, por ejemplo, en bolitas o en gránulos, o se pueden procesar de acuerdo con procedimientos conocidos en general, por ejemplo a través de extrusión, fundición por inyección, moldeo por soplado o calandrado, por ejemplo para el moldeo de piezas de todo tipo como fundas de cables, láminas, mangueras, fibras, perfiles, conchas de calzado, suelas de calzado, piezas moldeadas técnicas (como piezas de automóviles), artículos de consumo, recubrimientos, fuelles y/o crotales de animales.

Las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención se caracterizan en particular durante o bien después del desgaste por una obtención del brillo y del valor amarillo. Por lo tanto, las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención se pueden utilizar de una manera especialmente ventajosa para la fabricación de piezas moldeadas, que se emplean al aire libre, con sol y a temperaturas variables. Por ejemplo, sin limitarse a ello, se mencionan en este contexto las aplicaciones exteriores, como en el sector del automóvil y de la construcción.

Un objeto de de la invención es también la fabricación de las composiciones de copolímeros a través de la mezcla de los componentes y las utilidades de piezas moldeadas fabricadas a partir de las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención para aplicaciones exteriores. Estas ventajas como brillo optimizado y estabilidad mejorada a la intemperie y la luz UV se representan con la ayuda de los ejemplos siguientes.

Los ejemplos, las figuras y las reivindicaciones de patente sirven para la descripción más detallada de la invención.

### Ejemplos

Para la fabricación de las composiciones de copolímeros termoplásticos se han empleado los siguientes

componentes:

5 copolímero-SAN (A1), con 65% S y 35 % AN  
 dos cauchos diferentes (A2 y B2, ambos con  $T_g < 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  
 llamados KAUTSCHUK-200 y KAUTSCHUK-500  
 sustancias auxiliares y aditivos (C), como por ejemplo ácido parafina sulfónico de C12 a C18, iniciadores  
 como peroxodisulfato potásico así como hidrógeno carbonato de sodio y pirofosfato de sodio; así como  
 diferentes reticulantes, en particular alilmetacrilato (AMA) y/o dicitropentadienilacrilato (DCPA).

10 La caracterización de las composiciones termoplásticas fabricadas de acuerdo con la invención se puede realizar a  
 través de la medición de diferentes parámetros.

15 a) La tenacidad al impacto en probeta entallada Charpy se mide de acuerdo con ISO 179 1eA a  $23^\circ\text{C}$ , así como a  
 $220 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura de la fundición por inyección. El objetivo es obtener una tenacidad al impacto en probeta  
 entallada alta ya a bajas temperaturas de procesamiento.

20 b) El tamaño medio de las partículas se determina 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 la ultracentrífuga da como resultado  
 la distribución integral de las masas de las partículas de una muestra. El diámetro medio de las partículas  $d_{50}$  se  
 define como el diámetro, en el que el 50 % en peso de las partículas tiene un diámetro más pequeño y el 50 % de  
 las partículas tiene un diámetro mayor.

25 c) El desgaste de las composiciones termoplásticas se puede realizar de acuerdo con DIN EN ISO 4892-2  
 ("Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten"; Parte 2: Xenonbogenlampen (ISO 4892-2:2013).

d) La determinación del valor amarillo (YI) se puede realizar para las composiciones termoplásticas de acuerdo con  
 la Norma DIN 6767 (1980) "Gelbindex von hellen Kunststoffen".

30 e) La determinación del valor del brillo se puede realizar para las composiciones termoplásticas según la Norma DIN  
 67530 (1982) "Glanz auf Oberflächen von Kunststoffen" con un ángulo de medición de  $60^\circ$  (ver ISO 2813-1978).

**Ejemplo 1** Fabricación de las masas moldeadas termoplásticas

35 Componente A1

Copolímero-SAN (matriz) fabricado con 65 % en peso de estireno y 35 % en peso de acrilonitrilo; índice de  
 viscosidad: 80 ml/g (VZ; medido en solución de tolueno al 0,5 % a  $20^\circ\text{C}$ ; masa molar;  $M_w$ : 145.800 g/mol;  $M_n$ :  
 57.700 g/mol.

40 Los componentes A1 se pueden fabricar de manera muy general de acuerdo con un procedimiento de  
 polimerización en solución, como se describe de forma ejemplar en el Kunststoff-Handbuch, editor Vieweg-  
 Daumiller, Volumen V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1969, página 124.

45 Fabricación de los Componentes A2 y B2:

Caucho de injerto, dividido pequeño (por ejemplo, KAUTSCHUK-200) fabricado de acuerdo con el documento DE-A  
 40 06 643, como se indica a continuación:

50 a) Fabricación ejemplar de la base de injerto

160 g de la mezcla de 98 % en peso de butilacrilato (BA) y 2 % en peso de reticulante (DCPA) se calentaron en  
 1500 g de agua con la adición de 5 g de la sal sódica de un ácido de parafina sulfónico de C12 a C18, 3 g de  
 peroxodisulfato potásico, 3 g de hidrógeno carbonato de sodio y 1,5 g de pirofosfato de sodio con agitación a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 10 minutos después del inicio de la reacción de polimerización se añadieron dentro de 3 horas otros 840 g de la  
 mezcla de monómeros. Al término de la adición de los monómeros se mantuvo la emulsión todavía durante una hora  
 a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

b) Fabricación del polímero de injerto en forma de partículas (A2; por ejemplo, KAUTSCHUK-200)

60 2100 g de la emulsión fabricada de acuerdo con la especificación (a) se mezclaron con 1150 g de agua y 2,7 g de  
 peroxodisulfato potásico y se calentaron con agitación a  $65^\circ\text{C}$ . Después de alcanzar la temperatura de reacción se  
 dosificó a ello en el transcurso de 3 horas una mezcla de 420 g de estireno y 140 g de acrilonitrilo. Al término de la  
 adición se mantuvo la emulsión todavía durante 2 horas a  $65^\circ\text{C}$ . El polímero de injerto se precipitó por medio de la  
 solución de cloruro de calcio a  $95^\circ\text{C}$  a partir de la emulsión, se lavó con agua y se secó en la corriente de agua aire

caliente. El tamaño medio de las partículas de látex de caucho era 100 nm.

c) Fabricación del caucho de injerto (B2, dividido grueso, por ejemplo KAUTSCHUK-500) de acuerdo con el documento DE-A 4131729:

A una muestra de 1,5 partes de un látex de poliacrilato fabricado de una manera similar a la indicada anteriormente se añadieron después de la adición de 50 partes de agua y 0,1 parte de persulfato potásico en el transcurso de 3 horas, por una parte, una mezcla de 49 partes de butilacrilato y 1 parte de triclododecenilacrilato (DCPA) y, por otra parte, una solución de 0,5 partes de la sal sódica de un ácido parafina sulfónico de C1-C18 en 25 partes de agua a 60°C. Al término de la adición, se polimerizó después en el transcurso de 2 horas. El látex obtenido del polímero de butilacrilato reticulado tenía un contenido de sustancia sólida de 40 %. El tamaño medio de las partículas (media en peso del látex) se calculó en 430 nm. La distribución de los tamaños de las partículas era estrecha (Q = 0,1). 150 partes de este látex fueron mezcladas ahora con 20 partes de estireno y 60 partes de agua y se calentaron con agitación después de la adición de otras 0,03 partes de persulfato potásico y 0,05 partes de peróxido de laurilo en el transcurso de 3 horas a 65°C. La dispersión obtenida durante la copolimerización de injerto fue polimerizada entonces con 20 partes de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación 75:25 en el transcurso de otras 4 horas. El producto de la reacción se precipitó entonces con una solución de cloruro de calcio a 95°C a partir de la dispersión, se separó, se lavó con agua y se secó en la corriente de aire caliente. El grado de injerto del copolimerizado de injerto se calculó en el 35 %. El tamaño medio de las partículas del látex de caucho era 510 nm.

d) Para la fabricación de la mezcla del caucho de injerto (A2 y B2) con el componente duro, el copolímero-SAN (a1), se mezcle el copolímero de injerto precipitado y secado de (b) o bien de (c) en una máquina de extrusión a 260°C con el componente duro A1, de manera que la mezcla resultante presenta una proporción de polímero de injerto de aproximadamente 50 % (% en peso). A partir de esta mezcla se pueden fabricar piezas moldeadas a través de fundición por inyección.

El componente A1 se mezcló íntimamente en ensayos separados con el componente A2 y B2 respectivo en una relación en peso de 70:30 así como con los otros aditivos respectivos en una máquina de extrusión (ZSK 30 máquina de extrusión de doble husillo de la Fa. Werner & Pfleiderer) a una temperatura de 230°C.

## Ejemplo 2

Fabricación de composiciones de polímeros termoplásticos con un brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

Para la ilustración de los efectos de sinergia conseguidos a través del empleo de varios reticulantes diferentes, en particular de DCPA y AMA, sobre las propiedades de brillo de las masas moldeadas termoplásticas o bien de las piezas moldeadas así como sobre sus valores de amarillo después del desgaste, se realizó la fabricación de las siguientes masas moldeadas-ASA (empleando KAUTSCHUK-200 dividido fino o KAUTSCHUK-500 dividido grueso a través de combinación en una máquina de extrusión, empleando para fines de comparación o bien sólo un reticulante (cíclico o no-cíclico) o, en cambio, una combinación de dos reticulantes (cíclicos y no-cíclicos):

Injerto de KAUTSCHUK-200	2,0 % DCPA	0,4 % AMA	1,0 % DCPA + 0,4 % AMA
Gel	98,6	98,5	99,1
QI	10,1	8,9	7,5
Injerto de KAUTSCHUK-500	2,0 % DCPA	0,4 % AMA	1,0 % DCPA + 0,4 % AMA
Gel	90,6	93,1	91,9
QI	8,9	7,3	8,3

Para las combinaciones de ASA con un KAUTSCHUK-200 y un contenido de caucho de 10-55% se pudieron hallar valores de brillo mejorados con 0,2-0% plastificante (éster de ácido ftálico – isómero), 0-1,5 % en peso de cera, 0-1,5 % en peso de estabilizadores de UV y 0-2 % en peso de pigmentos, en particular después del desgaste. Las composiciones de ASA no tenían que contener sustancias auxiliares y/o aditivos C, pero presentaban para cantidades mayores de producción con frecuencia de 0,5 a 5 % en peso de éstos.

En la figura 1 se muestran los valores de brillo (en %) después de desgaste (0 horas y 200 horas, mostrándose claramente que a través del empleo combinado de un reticulante cíclico (DCPA) y de otro reticulante (AMA) no-cíclico, que contiene al menos dos grupos funcionales, se consiguen en la fabricación del caucho, valores de brillo claramente mejorados para las piezas moldeadas.

ASA KAUTSCHUK-200	2,0 % DCPA	0,4 % AMA	1,0 % DCPA + 0,4 % AMA
Ak	8,8	7,5	8,1

Como muestra esta Tabla, también la tenacidad al impacto en probeta entallada (Ak, medida a 23°C) es muy favorable cuando se emplean dos reticulantes diferentes.

**Ejemplo 3**

Fabricación de composiciones de polímeros termoplásticos con brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 2 se hallaron los valores de la curva de brillo (en % indicados en la figura 2) después de desgaste para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes tipos de reticulantes (con KAUTSCHUK-500 dividido grueso).

**Ejemplo 4**

Fabricación de composiciones de polímeros-ASA con dos tipos de cauchos diferentes y brillo y estabilidad a la intemperie UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 2 se hallaron los valores de amarillo (YI) mostrados en la figura 3 después de desgaste para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes tipos de reticulantes (con KAUTSCHUK-500 dividido grueso) y con KAUTSCHUK-200 dividido fino). Las composiciones contenían en este caso todas una mezcla de 70 % en peso de SAN (A1) así como 20 % en peso de KAUTSCHUK-200 y 10 % en peso de KAUTSCHUK-500.

Para estas composiciones-ASA con dos tipos de caucho se pudieron hallar valores de amarillo claramente mejorados, en particular después de la intemperie, cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación del caucho.

La columna izquierda respectiva muestra el hémelo de "sólo DCPA" (en ambos tipos de caucho 2 % en cada caso); los valores de amarillo con altos. La columna central respectiva muestra el empleo de "sólo AMA" (en ambos tipos de caucho 0,4 % en cada caso). La columna derecha respectiva muestra el empleo de "DCPA más AMA" (en el tipo de caucho KAUTSCHUK-200: 1% DCPA + 0,4 AMA; en el tipo de caucho KAUTSCHUK-500: 1% DCPA + 0,2 AMA). Se ve que después de desgaste prolongado (200h) a través del empleo combinado de un reticulante cíclico (DCPA) y de otro reticulante no-cíclico (8AMA) se consiguen valores de amarillo claramente mejorados (YI más bajo) para las piezas moldeadas.

**Ejemplo 5**

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 4 se hallaron, además, los valores de brillo (%) mostrados en la figura 4 después de la intemperie (0 horas y 1000 horas) para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes tipos de reticulantes con KAUTSCHUK-500 dividido grueso y con KAUTSCHUK-200 dividido fino.

Las composiciones contenían en este caso todas una mezcla de 70 % en peso de SAN (A1) así como 20 % en peso de caucho (KAUTSCHUK-200) y 10 % en peso de caucho (KAUTSCHUK-500).

SAN KAUTSCHUK-200 - KAUTSCHUK-500 (70:20:10)	2,0% DCPA 2,0% DCPA	0,4 % AMA 0,4 % AMA	1,0% DCPA + 0,25 % AMA 1,0% DCPA + 0,1 % AMA
Ak 23°C	12,5	10,0	11,8
An 23°C	298	284	279

Como muestra esta Tabla, también la tenacidad al impacto en probeta entallada (Ak) y la tenacidad al impacto (An) en el caso de empleo de dos reticulantes diferentes es muy favorable.

Para estas composiciones-ASA con dos tipos de cauchos diferentes se pudieron hallar valores de brillo claramente mejorados, en particular después de desgaste prolongado, cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación de caucho. El empleo de "sólo DCPA" (en ambos tipos de cauchos 2 % en cada caso) conduce a un valor de brillo inferior a 90 %. El empleo de "sólo AMA" (en el tipo de caucho KAUTSCHUK-200: 0,4 AMA; en el tipo de caucho KAUTSCHUK-500: 0,2 AMA) conduce a un brillo todavía empeorado. El empleo de "DCPA más AMA" (en el KAUTSCHUK-200: 1% DCPA + 0,25 AMA; en el KAUTSCHUK-500: 1% DCPA + 0,1 AMA) conduce después de un desgaste de más de 40 días a un valor de brillo claramente por encima de 90 %.

**Ejemplo 6**

Fabricación de composiciones de polímeros-ASA con caucho dividido grueso y brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 3 se hallaron los valores de amarillo (YI) mostrados en la figura 5 después de desgaste (0 horas así como 500, 1000 y 2000 h) para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes tipos de reticulantes (con KAUTSCHUK-500) dividido grueso. Las composiciones contienen en este caso todas una mezcla de 70 % en peso de SAN (A1) así como 30 % en peso de KAUTSCHUK-500.

Para estas composiciones-ASA con caucho dividido grueso se pudieron hallar valores de amarillo claramente mejorados, en particular después de la intemperie (al menos 1000 h), cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación del caucho. La columna izquierda respectiva muestra el empleo de "sólo DCPA"; los valores de amarillo son altos. La columna derecha respectiva muestra el empleo de "DCPA más AMA" (1% DCPA + 0,1 AMA). Se ve que después de desgaste prolongado (1000h) a través del empleo combinado de un reticulante cíclico (DCPA) y de otro reticulante no-cíclico (8AMA) se consiguen valores de amarillo claramente mejorados (YI más bajo) para las piezas moldeadas.

**Ejemplo 7**

Fabricación de composiciones de polímeros-ASA con caucho dividido grueso y brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 3, se hallaron los valores de brillo (%) mostrados en la figura 6 después de desgaste (0 horas así como 1000 h) para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes tipos de reticulantes (con KAUTSCHUK-500 dividido grueso). Las composiciones contenían en este caso todas una mezcla de 70 % en peso de SAN (A1) así como 30 % en peso de KAUTSCHUK-500.

SAN KAUTSCHUK-500 (70:30)	2,0% DCPA	1,0 % DCPA + 0,1 AMA
Ak 23°C	11,9	11,0
Ak 0°C	8,2	8,3
An -30°C	96	96

Como muestra esta Tabla, la tenacidad al impacto (Ak o bien An), medida a tres temperaturas diferentes, en el empleo de dos reticulantes diferentes es muy favorable.

Para estas composiciones-ASA con caucho dividido grueso se pudieron hallar valores de brillo claramente mejorados de más de 100 %, antes y después del desgaste, cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación del caucho.

**Ejemplo 8**

Fabricación de composiciones de polímeros-ASA con caucho dividido fino y brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 2 se hallaron los valores de amarillo (YI) mostrados en la figura 7 después de desgaste (0 horas así como 500 y 2000 horas) para masas moldeadas-ASA fabricadas con diferentes reticulantes (con caucho dividido fino KAUTSCHUK-200). Las composiciones contenían en este caso todas 70 % en peso de SAN (A1) así como 30 % en peso de caucho (KAUTSCHUK-200).

Para estas composiciones-ASA con caucho dividido fino se pudieron hallar valores de brillo claramente mejorados, en particular después de desgaste, cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación del caucho. La columna izquierda respectiva muestra el empleo de "sólo DCPA" (2 % en peso); los valores de amarillo son altos después del desgaste.

La columna central respectiva muestra el empleo de "sólo DCPA" (0,4 % en peso); los valores de amarillo son especialmente altos después del desgaste. La columna derecha respectiva muestra el empleo de "DCPA más AMA" (1% DCPA + 0,4 % AMA). Se ve que después de desgaste prolongado (al menos 1000h) a través del empleo combinado de un reticulante cíclico (DCPA) y de otro reticulante no-cíclico (AMA) se consiguen valores de amarillos claramente mejorados (YI más bajos) para las piezas moldeadas.

**Ejemplo 9**

Fabricación de composiciones de polímeros-ASA con caucho dividido fino y brillo y estabilidad a la intemperie-UV optimizados

En un experimento realizado de una manera similar al Ejemplo 2 se hallaron los valores de amarillo (YI) mostrados en la figura 8 después de desgaste (0 horas así como 500 y 1000 horas) para masas moldeadas-ASA fabricadas

## ES 2 703 781 T3

con diferentes reticulantes (con caucho dividido fino KAUTSCHUK-200). Las composiciones contenían en este caso todas 70 % en peso de SAN (A1) así como 30 % en peso de caucho (KAUTSCHUK-200).

- 5 Para estas composiciones-ASA con caucho dividido fino se pudieron hallar valores de brillo claramente mejorados, en particular después de desgaste, cuando se empleó una combinación de DCPA y AMA en la fabricación del caucho.

SAN KAUTSCHUK-200	2,0 % DCPA	1,0% DCPA + 0,4 % AMA	0,5 % DCPA + 0,5 AMA
Ak -30°C	1,5	1,3	1,4
Ak 23°C	5,2	6,5	6,2
An -30°C	61	73	69

**REIVINDICACIONES**

1.- Composición de copolímeros termoplásticos que contienen los siguientes componentes:

5 50-82 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por:

A11 60 70 % en peso de un estireno dado el caso sustituido,  
A12 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo,  
A13 0 a 10 % en peso de otro monómero copolimerizable;

10 al menos 15 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, que está constituido por:

15 A21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0$  °C a partir de:

20 A211 80-99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C2-C4  
A212 0,5-2,5 % en peso del reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
A213 0,1-2,0 % en peso de otro reticulante (V2) no-cíclico, que contiene al menos dos grupos funcionales,  
A214 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;

A22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

25 A221 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso sustituido  
A222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo  
A223 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;

30 0-5 % en peso, a menudo 0,5 - 5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos C.

2.- Composición de copolímeros termoplásticos que contienen los siguientes componentes:

50-82 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por:

35 A11 60 a 70 % en peso de un estireno dado el caso sustituido,  
A12 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo,  
A13 0 a 10 % en peso de otro monómero copolimerizable;

40 10-35 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, que está constituido por:

B21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0$  °C a partir de:

45 B211 80-99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C2-C4,  
B212 0,5 -2,5 % en peso del reticulante cíclico dicitropentadienilacrilato (V1)  
B213 0,1 a 2,0 % en peso de otro reticulante (V2) no-cíclico, que contiene al menos dos grupos funcionales,  
B214 0 a 18 % en peso de otro monómero copolimerizable;  
50 B22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

B221 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso polimerizable  
B222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo  
B223 0 a 9 % en peso de otro monómero copolimerizable;

55 0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos C.

3.- Composición de copolímeros termoplásticos que contienen los siguientes componentes:

60 50-82 % en peso de un copolímero-SAN A1, que está constituido por: 60 a 70 % en peso de estireno así como de 30 a 40 % en peso acrilonitrilo, con preferencia de 60 a 65 % en peso de estireno así como de 30 a 35 % en peso de acrilonitrilo;  
10-30 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, a menudo de 80 a 115 nm, que está constituido por:

A21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto del tipo de caucho con una transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:

5 A211 a 99 % en peso de al menos de alquilacrilato de C4,  
 A212 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1)  
 A213 0,1 a 0,9 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2), que contiene al menos dos grupos funcionales,  
 A214 0 a 5 % en peso de otro monómero copolimerizable;

10 A22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

A221 71 a 80 % en peso de estireno  
 A222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo;

15 5-20 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, a menudo de 450 a 550 nm, que está constituido por:

20 B21 60-80 % en peso de al menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0^\circ\text{C}$  a partir de:

25 B211 hasta 99 % en peso de al menos un alquilacrilato de C4  
 B212 0,5-2,2 % en peso del reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1)  
 B213 0,1 a 0,9 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2), que contiene al menos dos grupos funcionales,  
 B214 0 a 5 % en peso de otro monómero copolimerizable;

B22 20-40 % en peso de al menos una funda de injerto, que está constituida por:

30 B221 71 a 80 % en peso de estireno;  
 B222 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo;

0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C.

35 4.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene al menos un copolímero de injerto A2 o B2, fabricado empleando el reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2).

40 5.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 que contiene al menos un copolímero de injerto A2 y al menos un copolímero de injerto B2, fabricados en cada caso empleando el reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2).

6.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, que contienen:

45 65-80 % en peso de un copolímero-SAN A1 de estireno y acrilonitrilo;  
 18-25 % en peso de un copolímero de injerto A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm sobre la base de un caucho de butilacrilato;  
 10-15 % en peso de un copolímero de injerto B2 con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato;  
 50 0,5-5 % en peso de sustancias auxiliares y/o aditivos C.

55 7.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que como componente A1 se emplea un copolímero-SAN con un contenido de estireno de de 65 % en peso y un contenido de acrilonitrilo de 35 % en peso, y el copolímero-SAN presenta una masa molar media  $M_w$  de 120.000 a 180.000 g/mol.

8.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que contienen:

60 al menos 65 % en peso de un copolímero-SAN de estireno (65) y acrilonitrilo (35);  
 18-22 % en peso de un copolímero de injerto con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, a menudo de 80-115 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato, fabricado empleando el reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2);  
 10-15 % en peso copolímero de injerto B2) con un tamaño medio de las partículas de 420 a 590 nm, a

menudo de 450-550 nm sobre la base de un caucho de butilacrilato empleando el reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato (V1) y el reticulante no-cíclico alilmetacrilato (V2);

0-5 % en peso, a menudo 0,5-5 % en peso, de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C,

5 de manera que el contenido del copolímero-SAN A1, por una parte, y el contenido de acrilonitrilo de las fundas de injerto-SAN de los componentes de injerto A2 y B2, por otra parte, se diferencian al menos en un 5 % en peso en el contenido de acrilonitrilo.

9.- Composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 que contienen:

10 al menos 65 % en peso de un copolímero-SAN de estireno (65) y acrilonitrilo (35);

18-22 % en peso de un copolímero de injerto-ASA A2 con un tamaño medio de las partículas de 50 a 150 nm, en particular de 80 a 115 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato, empleando de 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato y de 0,1-0,9 % en peso del reticulante no-cíclico alilmetacrilato;

15 10-15 % en peso de un copolímero de injerto-ASA B2 con un tamaño medio de las partículas de 450 a 550 nm, sobre la base de un caucho de butilacrilato y fabricado empleando de 0,5-2,2 % en peso de reticulante cíclico dicitopentadienilacrilato y de 0,1-0,9 % en peso del reticulante no-cíclico alilmetacrilato;

1-5 % en peso de sustancias auxiliares y/o de aditivos) C,

20 10.- Procedimiento para la fabricación de una composición de copolímeros termoplásticos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que se producen al menos un copolímero-SAN A1, que está constituido por un estireno dado el caso sustituido y acrilonitrilo, así como al menos un copolímero de injerto A2 y/o B2 con morfología definida de base de injerto-funda de injerto, y se mezclan estos componentes, dado el caso, con las otras sustancias auxiliares y/o aditivos C.

25 11.- Procedimiento para la fabricación de una composición de copolímeros termoplásticos, en el que se fabrican al menos un copolímero-SAN A1, que está constituido por 60-65 % en peso de un estireno dado el caso sustituido y 30-35 % en peso de acrilonitrilo, así como al menos un copolímero de injerto A2 y/o B2 y se mezclan estos componentes, dado el caso, con las otras sustancias auxiliares y/o aditivos C, en el que el o bien los copolímeros de injerto A2 y/o B2 se fabrican a partir de:

30 a) 60-80 % en peso de una base de injerto a partir de un material con una temperatura de transición vítrea Tg inferior a 0°C, constituido a partir de 80-99 % en peso al menos un alquilacrilato de C2-C4, 0,5 a 2,5 % en peso del reticulante dicitopentadienilacrilato (V1) y de 0,1 a 2 % en peso de otro reticulante no-cíclico (V2) que contiene al menos dos grupos funcionales.

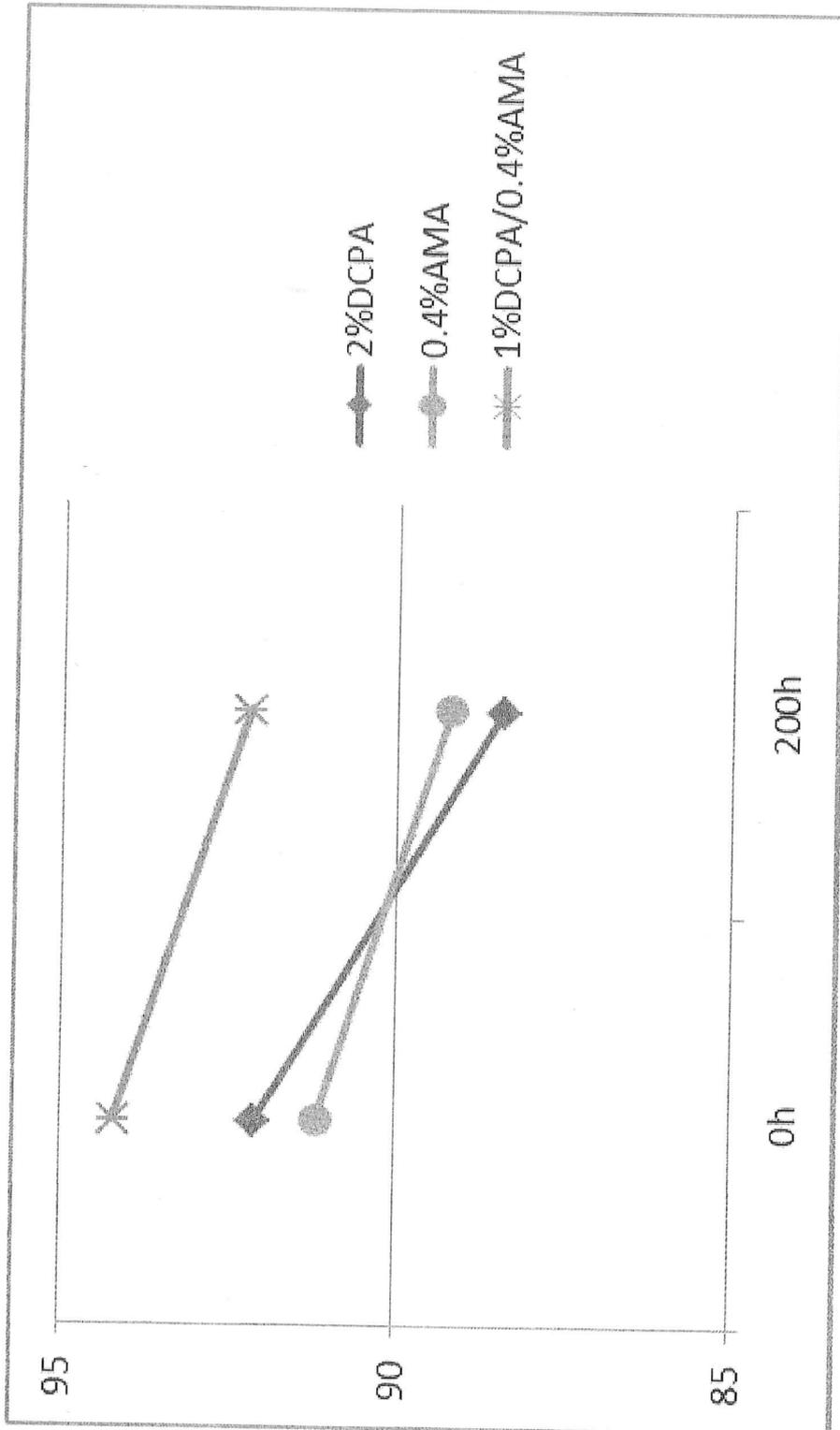
35 b) 20-40 % en peso de una funda de injerto que está constituida de 71 a 80 % en peso de un estireno dado el caso sustituido, de 20 a 29 % en peso de acrilonitrilo.

40 12.- Utilización de la composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de cuerpos moldeados, láminas, fibras o recubrimientos.

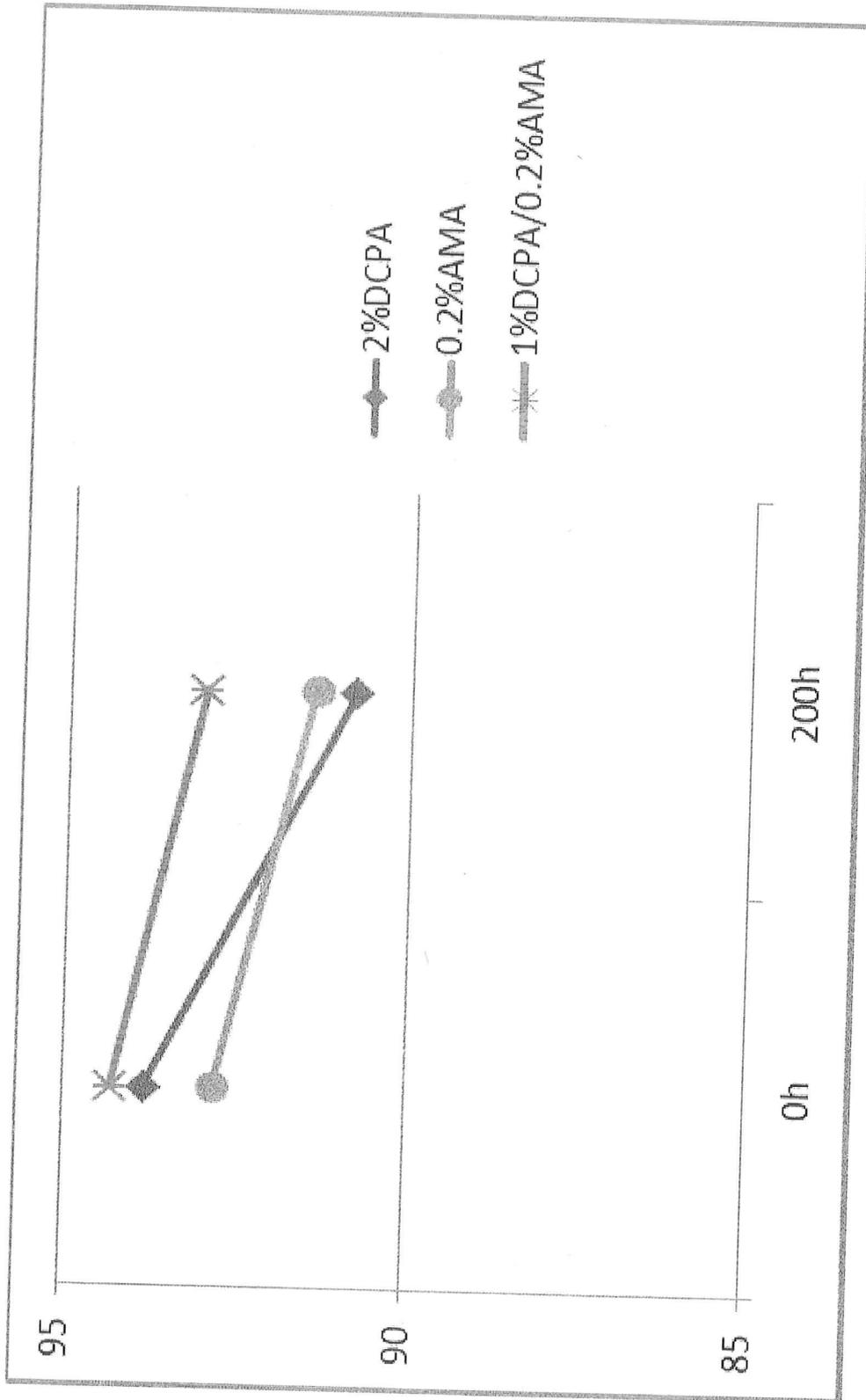
13.- Utilización de la composición termoplástica de acuerdo con la reivindicación 12 para la fabricación de cuerpos moldeados o recubrimientos para aplicaciones exteriores.

45 14.- Cuerpos moldeados, láminas, fibras o recubrimientos, que contienen una composición termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

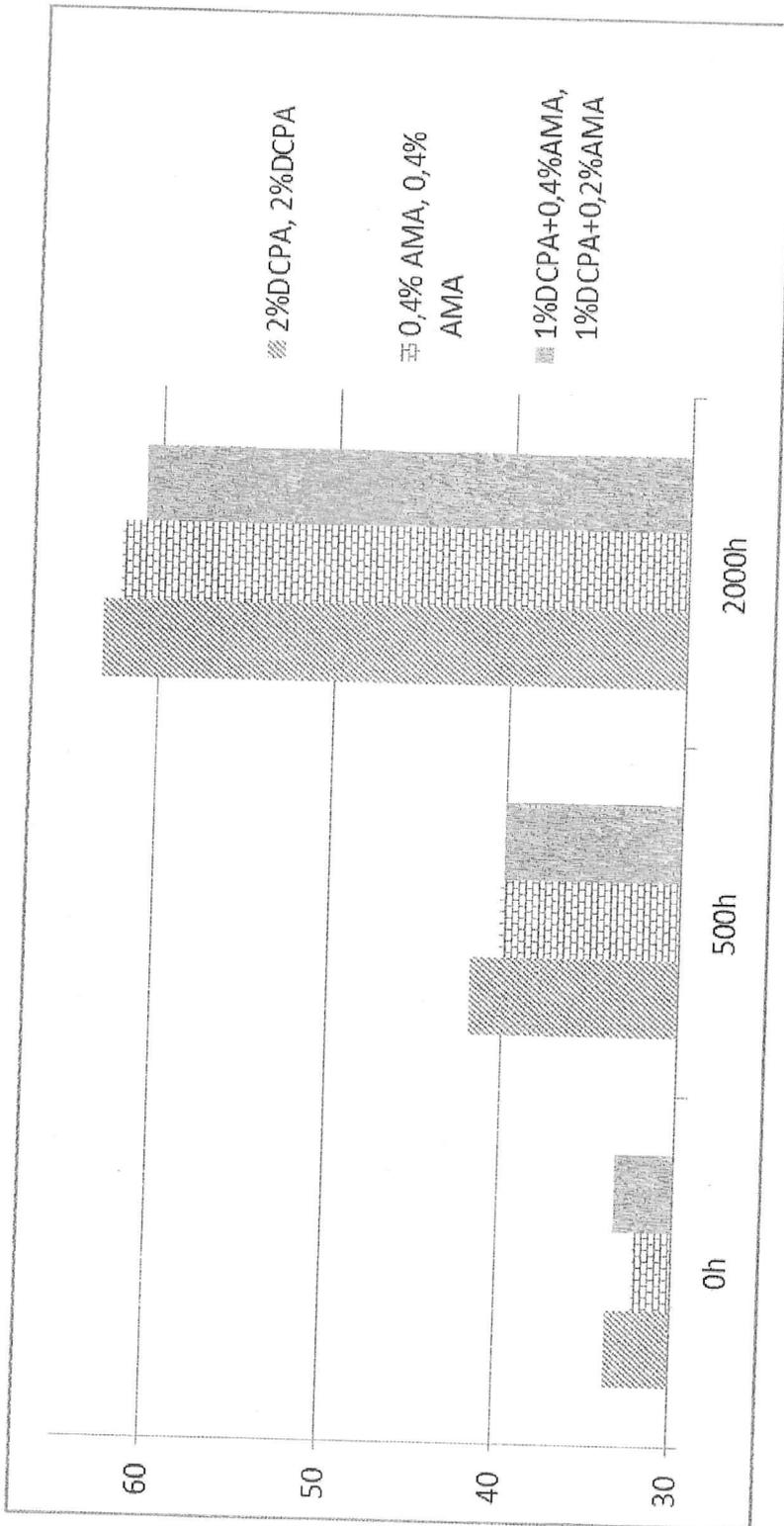
50



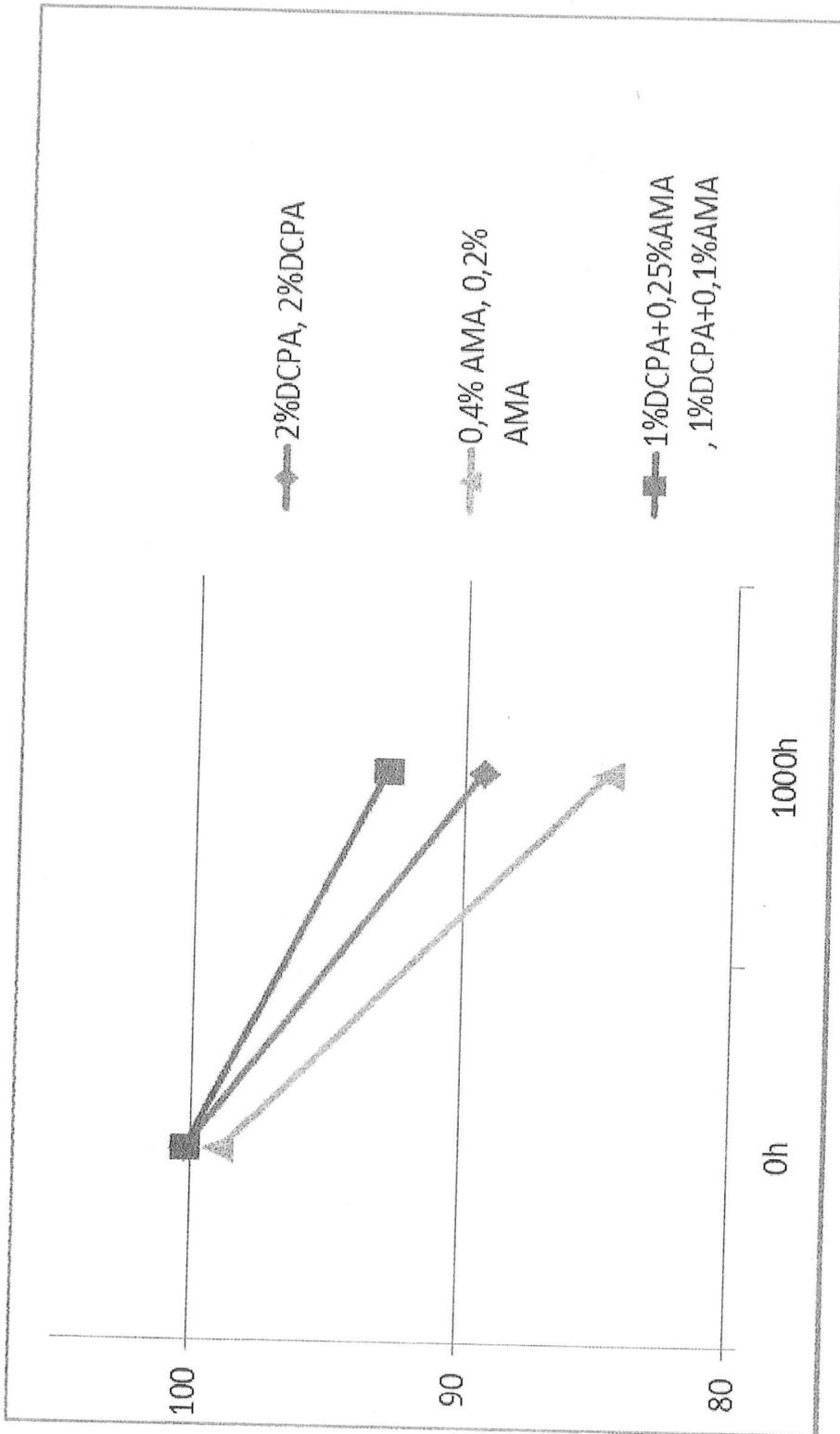
(Fig. 1)



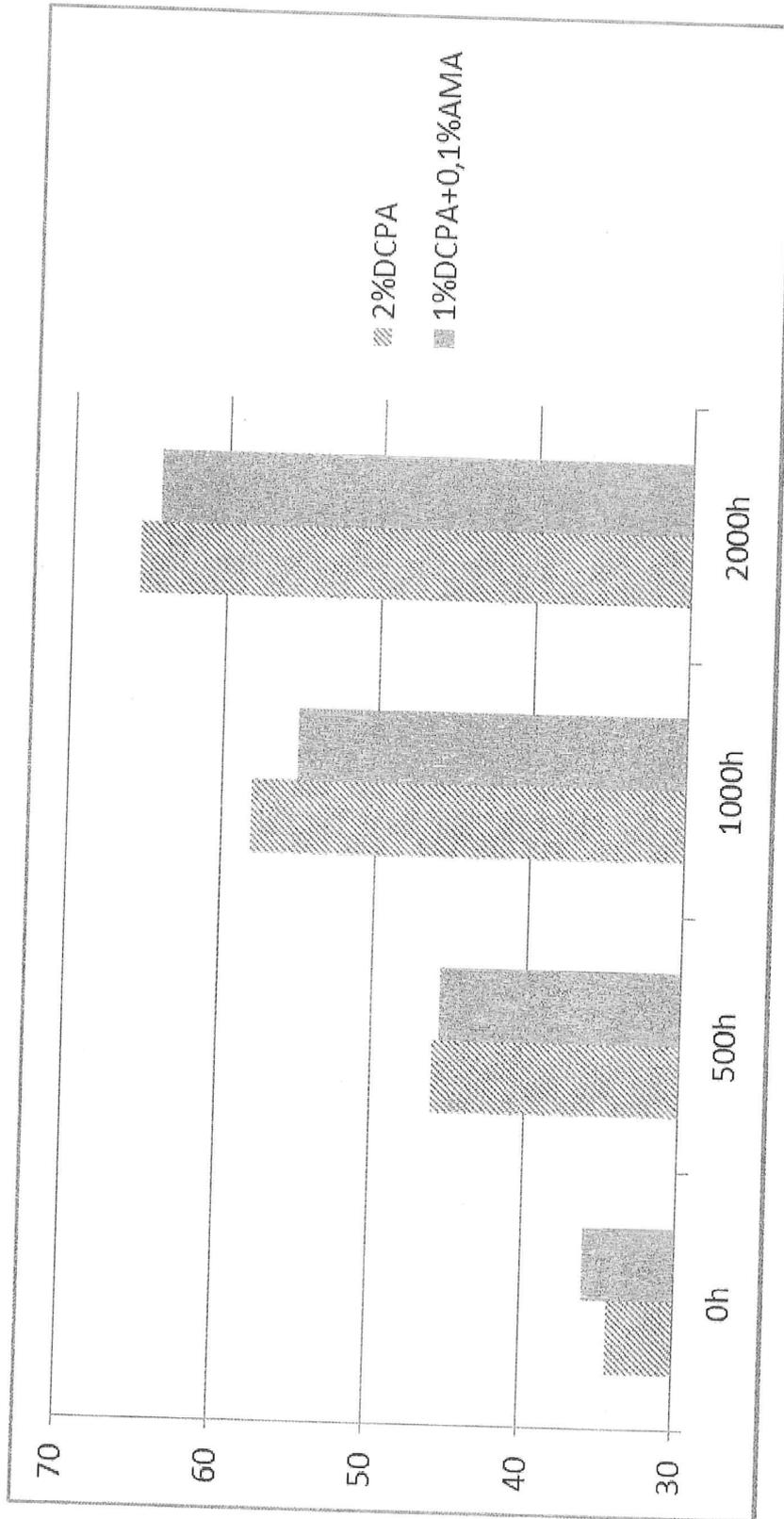
(Fig. 2)



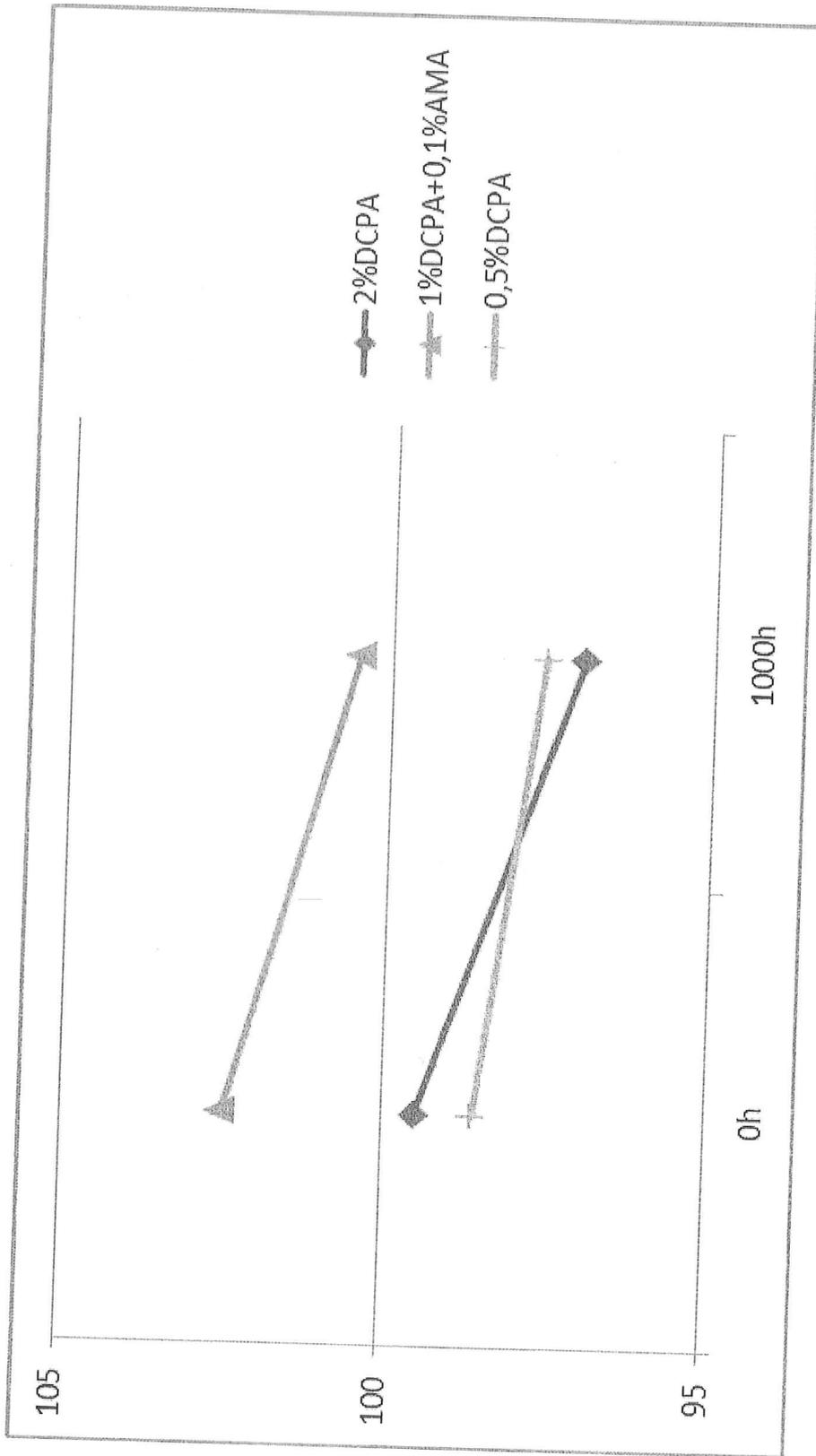
(Fig. 3)



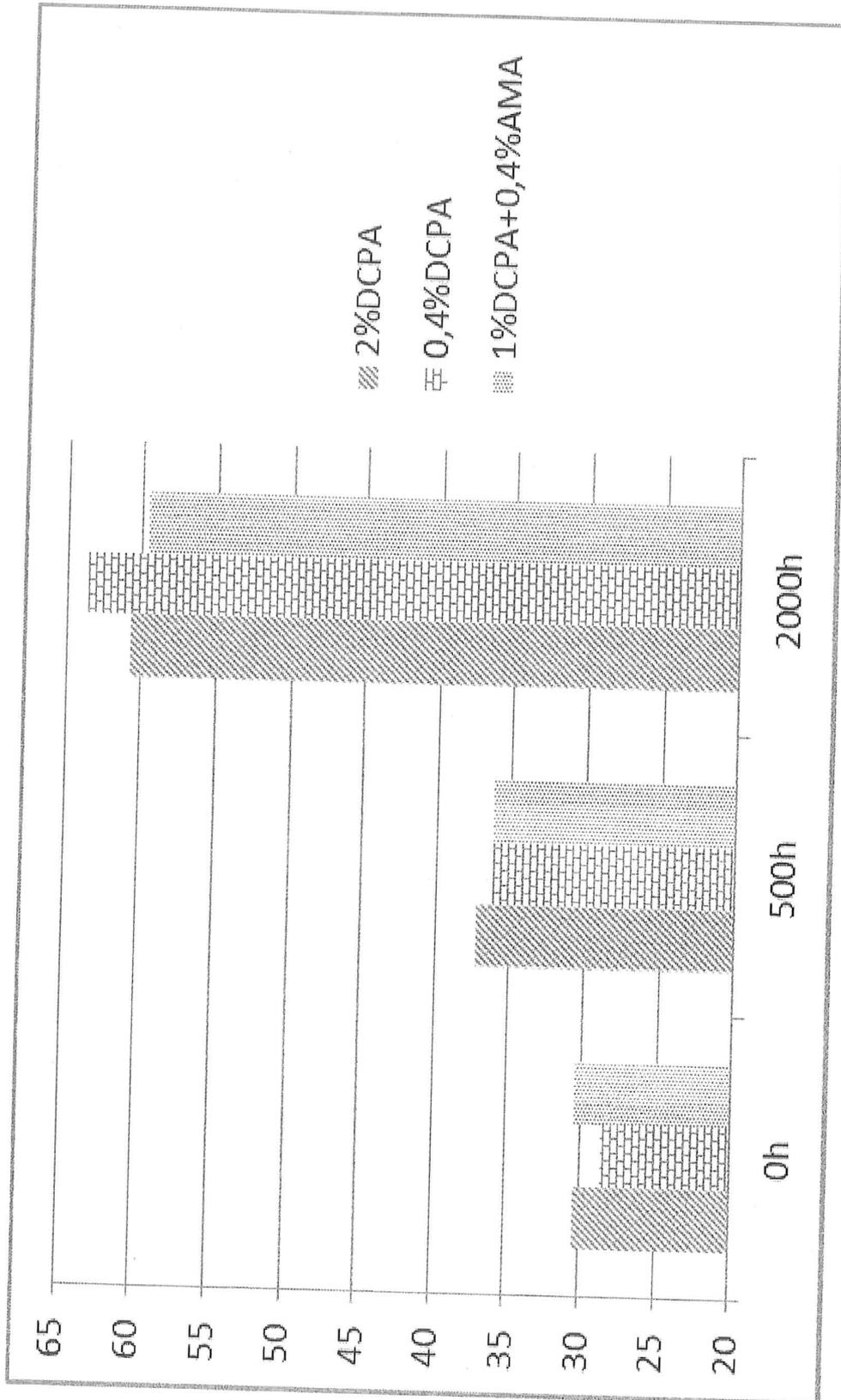
(Fig. 4)



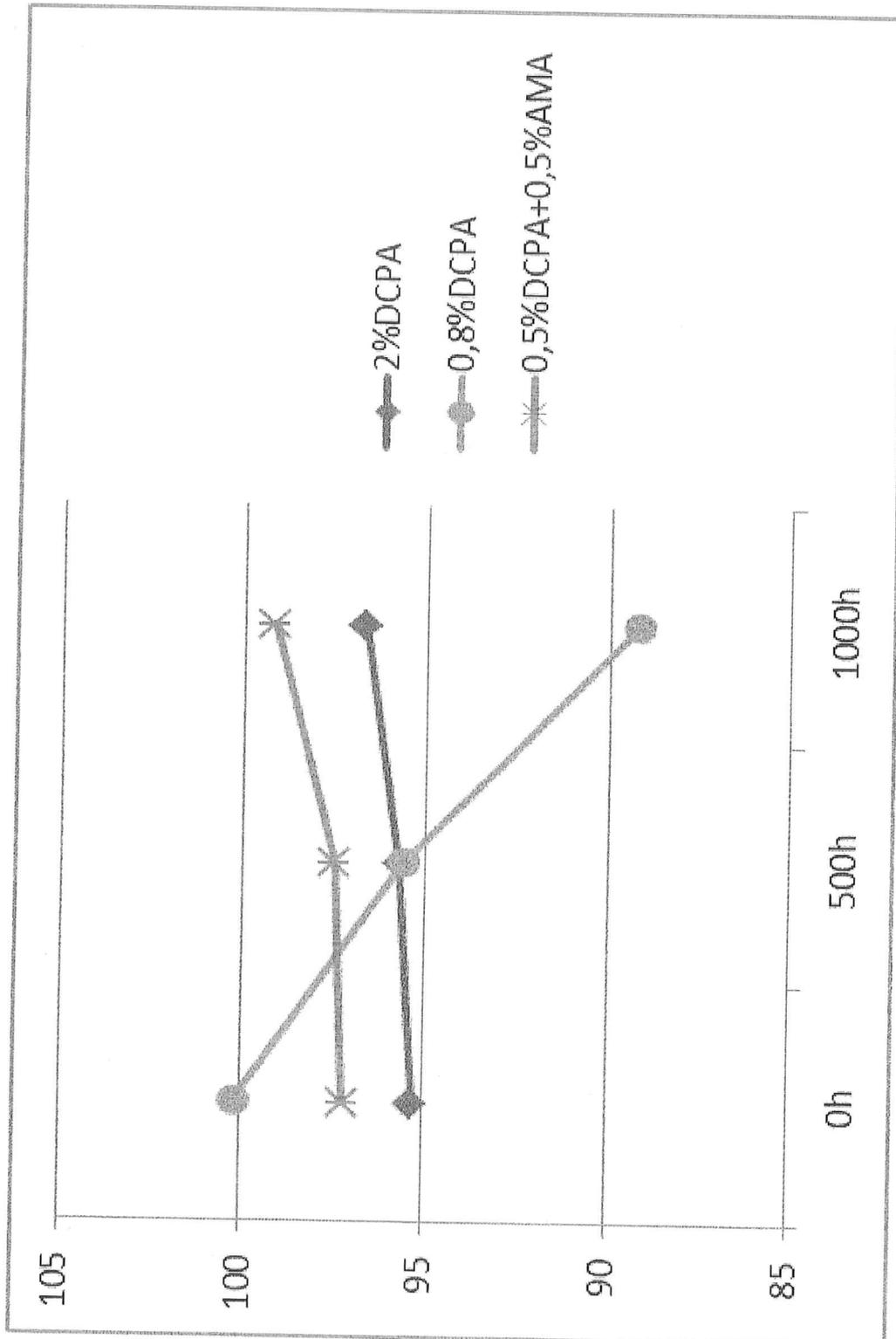
(Fig. 5)



(Fig. 6)



(Fig. 7)



(Fig. 8)