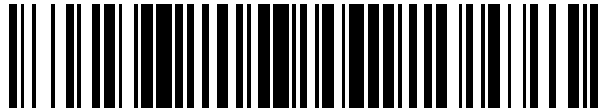


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 860 198**

51 Int. Cl.:

C08F 6/22 (2006.01)

C08F 279/04 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2018 PCT/EP2018/060268**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018 WO18197377**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2018 E 18717637 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 3615578**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la preparación de copolímeros de injerto de ABS**

30 Prioridad:

24.04.2017 EP 17167771

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

04.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MICHELS, GIBBERT;
JANSEN, ULRICH;
KAMINSKY, STEFAN;
WITTENBERG, NILS y
RÜTER, FABIAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 860 198 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 mejorado para la preparación de copolímeros de injerto de ABS

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de injerto a base de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), en el que los copolímeros de injerto tras la preparación y precipitación pueden deshidratarse especialmente bien y entonces presentan una baja humedad residual tras la centrifugación. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas con el uso de los copolímeros de injerto de ABS así obtenidos.

10 Los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-metilestireno se usan desde hace muchos años en grandes cantidades como masas moldeables termoplásticas para la fabricación de piezas moldeables de todo tipo. Se conoce mejorar la resistencia al choque de copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) mediante incorporación de caucho de injerto, por ejemplo cauchos de polibutadieno injertados. Básicamente puede realizarse la preparación de tales masas moldeables de SAN modificadas a resistencia elevada a los choques mediante polimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho de polibutadieno y/o mediante mezclado posterior de un copolímero de injerto con una matriz de SAN polimérica preparada por separado. A este respecto puede variarse el espectro de propiedades de las masas moldeables y de las piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas en amplios intervalos. Por ejemplo, el documento WO 2014/170406 describe masas moldeables termoplásticas que comprenden una matriz polímero de SAN y un copolímero de injerto constituido por una base de injerto de caucho aglomerada y una envoltura de injerto de SAN.

25 Las masas moldeables de ABS se caracterizan en particular por sus propiedades mecánicas ventajosas, tal como alta tenacidad (resistencia al choque, resistencia al choque en probeta entallada), alta elasticidad (módulo E), buena procesabilidad (capacidad de flujo termoplástica, MVR) y alta estabilidad frente al termomoldeo, y presentan además con frecuencia buenas propiedades de superficie, tal como brillo, lisura, homogeneidad, aspecto uniforme.

30 Los copolímeros de injerto de ABS se preparan en la mayoría de los casos mediante polimerización en emulsión, la matriz de SAN se prepara con frecuencia mediante polimerización en masa o bien en solución. La preparación de los copolímeros de injerto de ABS se realiza por regla general partiendo de uno o varios látices de polibutadieno mediante copolimerización de injerto de estireno y/o acrilonitrilo. Con frecuencia es habitual ajustar de manera dirigida el tamaño de partícula promedio del látex de polibutadieno (partiendo de un látex de simiente de polibutadieno) antes de la polimerización de injerto mediante aglomeración, dado que el tamaño de las partículas de látex tiene una influencia esencial sobre las propiedades físicas de las masas moldeables termoplásticas posteriores.

35 Esta aglomeración puede realizarse, por ejemplo, mediante la reacción del látex de polibutadieno con una solución salina o una solución de sal/ácido o copolímeros especiales de acción aglomerante (por ejemplo, los documentos WO 2014/170407, EP-A 0 022 200).

40 Los copolímeros de injerto, que se obtienen en primer lugar en forma de látex, se precipitan normalmente mediante soluciones salinas y/o de ácido y se separan de la solución acuosa (denominada también suero o lejía madre). Esto puede realizarse por regla general mediante filtración o centrifugación. El suero separado se reconduce con frecuencia en el proceso de precipitación. Los látices precipitados con una humedad residual de aproximadamente el 15 al 40 % en peso se secan normalmente en una etapa de secado conectada posteriormente, por ejemplo en un secador de lecho fluidizado o secador de corriente, hasta obtener una humedad residual inferior al 2 % en peso. Después se preparan mezclas de los copolímeros de injerto secados con copolímeros de estireno-acrilonitrilo en prensas extrusoras o máquinas de amasado, se extruyen y finalmente se obtienen en forma de granulado. Es habitual con frecuencia lavar el copolímero de injerto tras la polimerización de injerto y precipitación en una o varias etapas, para reducir sales y otras impurezas en el producto.

50 Por motivos económicos y para el ahorro de energía de secado sin embargo también para evitar impurezas arrastradas, tal como sales, es deseable obtener látices precipitados con una buena capacidad de deshidratación y con ello productos poliméricos (torta de filtro) con humedad residual a ser posible baja.

55 En el documento EP-A 0 734 825 se describe la deshidratación y el secado de un copolímero de injerto de ABS en una prensa extrusora.

60 El documento DE-A 656 780 describe un procedimiento para la coagulación de látices de caucho, donde se mezclan bajas cantidades de ácidos inorgánicos u orgánicos con agitación en un primer recipiente de precipitación con un pH de 2-4 con los látices de caucho y se envejece la suspensión de plástico en al menos otro recipiente. Este procedimiento conduce, sin embargo, en el procesamiento de polímeros de caucho de injerto de ABS a suspensiones de polvo muy finas con mala capacidad de filtración y alta humedad residual en el material húmedo de polvo.

65 El documento DE-A 4 0152 96 describe un procedimiento continuo para el procesamiento de látices de polímero de

vinilo con reconducción del suero procedente de la deshidratación mecánica (por ejemplo, centrifugación) en la etapa de mezclado de solución de precipitación y látex, para recuperar coadyuvantes usados (sal y ácido) y reducir la cantidad de agua residual. Se obtienen productos con humedad residual comparativamente alta.

- 5 El documento US 8.299.175 describe un proceso de preparación para ABS, en el que el látex de caucho de injerto se precipita en primer lugar a de 60 a 80 °C y entonces se envejece a de 80 a 99 °C.

10 En los documentos DE-A 10 2006 044 270 y DE-A 2 909 518 se describen procedimientos para el procesamiento de látices de polímero de injerto. En este procedimiento es desventajoso, sin embargo, que las humedades residuales de los polímeros de caucho de injerto humedecidos con agua sean comparativamente altas tras la separación de la solución acuosa.

15 La deshidratación y el secado del copolímero de injerto requieren por regla general un alto gasto de energía y una alta complejidad en cuanto a aparatos. Por consiguiente existe una necesidad de facilitar un procedimiento de preparación sencillo y económico para copolímeros de injerto de ABS, pudiéndose obtener los copolímeros de injerto con un bajo gasto de secado de manera sencilla y de manera económica, por ejemplo en forma de un polvo secado. Además, las masas moldeables termoplásticas, que se preparan con ayuda de los copolímeros de injerto, debían presentar buenas propiedades mecánicas así como una buena calidad de superficie.

20 Un objetivo de la invención consistía según esto en facilitar un procedimiento para la preparación de un copolímero de injerto de ABS, en el que la humedad residual de la torta de filtro, es decir de los copolímeros de injerto de ABS humedecidos con agua, se ha reducido tras la centrifugación en comparación con procedimientos del estado de la técnica.

25 Se ha encontrado de manera sorprendente que se obtienen copolímeros de injerto de ABS con comportamiento de deshidratación especialmente ventajoso, cuando en primer lugar se realiza un mezclado de látex de copolímero de injerto y solución de precipitación en un primer recipiente de precipitación relativamente pequeño con un tiempo de permanencia corto, y la precipitación se continúa entonces en otros recipientes más grandes con tiempo de permanencia más largo. En particular, el volumen del primer recipiente de precipitación se corresponde con como máximo el 30 % del volumen de los siguientes recipientes de precipitación. Ha resultado especialmente ventajoso cuando se mezclan látex de copolímero de injerto y solución de precipitación en un tubo de flujo. Además se ha encontrado que temperaturas en el primer recipiente de precipitación en el intervalo de 30 a 80 °C, preferentemente de 35 a 75 °C, y una temperatura más alta para esto en el segundo recipiente de precipitación, por ejemplo en el intervalo de 60 a 130 °C, preferentemente de 82 a 98 °C, conducen a dispersiones de copolímero de injerto con propiedades de deshidratación claramente mejoradas.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de una composición de copolímero de injerto que contiene:

40 B: del 90 al 100 % en peso, preferentemente del 95 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 99 al 100 % en peso, con frecuencia del 95 al 99,9 % en peso, al menos de un copolímero de injerto B, que contiene:

45 B1: del 40 al 85 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 55 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de:

50 B11: del 50 al 100 % en peso, preferentemente del 80 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 90 al 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno,

B12: del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de otro monómero B12 seleccionado de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil C₁-C₄-estireno, (met)acrilato de alquilo C₁-C₈, di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;

55 dando como resultado la suma de B11 + B12 justamente el 100 % en peso; y

60 B2: del 15 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

65 B21 del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 75 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C₁-C₈ (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo);

ES 2 860 198 T3

5 B22 del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 25 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B22, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidias N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida);

10 dando como resultado la suma total de base de injerto B1 y envoltura de injerto B2 justamente el 100 % en peso; y

15 K1: del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 0 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 1 % en peso, con frecuencia del 0,1 al 5 % en peso al menos de otro componente K1,

que comprende las etapas:

15 a) preparar el copolímero de injerto B que comprende la polimerización en emulsión de la envoltura de injerto B2 en presencia de la al menos una base de injerto B1, obteniéndose el copolímero de injerto B en forma de un látex L;

20 b) precipitar el látex L del al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización en emulsión, preferentemente en una etapa de procedimiento continua, mediante adición al menos de una solución de precipitación F, que contiene al menos una sal y/o al menos un ácido, mezclándose una parte del látex L1 y una solución de precipitación F1 en un primer recipiente H1 a una temperatura T_1 en el intervalo de 30 a 80 °C, preferentemente de 35 a 75 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 70 °C, en particular preferentemente de 40 a 60 °C, y llevándose la mezcla del látex L1 y solución de precipitación F1 a al menos dos recipientes H2 y H3 adicionales con temperaturas T_2 y T_3 en el intervalo de 60 a 130 °C, preferentemente de 82 a 98 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 90 °C, añadiéndose opcionalmente otras partes del látex L2 y/o L3 y opcionalmente otras soluciones de precipitación F2 y/o F3,

25 30 siendo el volumen V_1 del primer recipiente H1 inferior o igual al 30 %, preferentemente inferior o igual al 10 %, de manera especialmente preferente inferior o igual al 5 %, del volumen V_2 del segundo recipiente H2;

35 c) deshidratar mecánicamente el copolímero de injerto B precipitado de la etapa b), preferentemente por medio de centrifugación y/o filtración, obteniéndose un suero S separado y un copolímero de injerto B, presentando el copolímero de injerto B una humedad residual inferior o igual al 25 % en peso;

d) opcionalmente secar el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c).

40 En una forma de realización preferente se obtiene la composición de copolímero de injerto de ABS en forma de un polvo, es decir el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c) se seca sin adición de otros componentes poliméricos. En esta forma de realización preferente comprende la etapa d) del procedimiento el secado del copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c), obteniéndose un polvo de copolímero de injerto, que presenta una humedad residual inferior o igual al 5 % en peso.

45 Además es posible mezclar el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c) con un copolímero termoplástico A en la masa fundida y secar conjuntamente en una prensa extrusora o un dispositivo de preparación de mezcla.

Etapas a) así como componentes B y K1

50 El al menos un copolímero de injerto B se prepara a partir de (o bien está constituido por):

del 40 al 85 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 55 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, preferentemente un látex de polibutadieno,

55 y del 15 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, y B22, preferentemente acrilonitrilo, en presencia de la al menos una base de injerto B1,

60 dando como resultado la suma de base de injerto B1 y envoltura de injerto B2 justamente el 100 % en peso.

En una forma de realización preferente se obtiene la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de:

65 B11: del 50 al 100 % en peso, preferentemente del 80 al 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno,

B12: del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de otro monómero B12 seleccionado de estireno y acrilonitrilo;

5 dando como resultado la suma de B11 + B12 justamente el 100 % en peso.

En una forma de realización preferente se trata en el caso de la base de injerto B1 de un látex de polibutadieno puro. En otra forma de realización preferente se obtiene la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de:

10 B11: del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 80 al 95 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno,

15 B12: del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de otro monómero B12 seleccionado de estireno y acrilonitrilo;

dando como resultado la suma de B11 + B12 justamente el 100 % en peso.

20 Preferentemente, en el caso del monómero B21 se trata de estireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo y acrilato de *tert*-butilo, de manera especialmente preferente de estireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno y metacrilato de metilo.

25 Preferentemente, en el caso del monómero B22 se trata de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, anhídrido maleico, N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida, de manera especialmente preferente de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo y anhídrido maleico.

30 En una forma de realización especialmente preferente se trata en el caso del monómero B21 de estireno y en el caso del monómero B22 de acrilonitrilo.

35 Los monómeros usados en la polimerización de injerto en emulsión del copolímero de injerto B son preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 95 : 5 a 50 : 50, de manera especialmente preferentemente en la relación en peso de 80 : 20 a 65 : 35.

En una forma de realización preferente, la base de injerto B1 presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 100 a 1.000 nm.

40 En una forma de realización preferente, la base de injerto B1 presenta un contenido en gel en el intervalo del 30 al 95 % en peso.

45 Normalmente se determina el diámetro de partícula promedio D_{50} mediante medición por ultracentrifugación, tal como se describe por ejemplo en W. Scholtan, H. Lange (Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)). Los valores indicados para el contenido en gel hacen referencia a la determinación según el método de jaula de alambre en tolueno, tal como se describe por ejemplo en Houben-Weyl (Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

50 Normalmente pueden ajustarse los contenidos en gel de la al menos una base de injerto B1 (látices de polibutadieno), en particular de las distintas bases de injerto B1-A, B1-B, B1-C y B1-D, tal como se describen a continuación, de manera en principio conocida mediante aplicación de condiciones de reacción adecuadas. Habitualmente, por ejemplo, una alta temperatura de reacción y/o la conducción de la polimerización hasta alta conversión así como dado el caso la adición de sustancias de acción reticulante conducen a la obtención de un alto contenido en gel. Habitualmente, por ejemplo, una baja temperatura de reacción y/o la suspensión de la polimerización antes de que se produzca una reticulación demasiado fuerte así como dado el caso la adición de agentes reguladores del peso molecular (tal como por ejemplo n-dodecilmercaptano o *tert*-dodecilmercaptano) conducen a la obtención de un contenido en gel bajo.

60 Preferentemente se prepara la al menos una base de injerto B1, en particular las distintas bases de injerto B1-A, B1-B, B1-C y B1-D tal como se describen a continuación, mediante polimerización en emulsión de butadieno como monómero B11 según la denominada técnica de polimerización de simiente. En este sentido se prepara normalmente en primer lugar un látex finamente dividido, preferentemente un látex de polibutadieno, como látex de simiente y entonces se polimeriza posteriormente mediante adición de otros monómeros, que contienen o están constituidos por butadieno, para dar partículas de látex más grandes. Esto se ha descrito por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, pág. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart.

65 A este respecto puede trabajarse preferentemente según un procedimiento discontinuo de simiente o según un procedimiento de alimentación de simiente.

Como látices de simiente se usan preferentemente polímeros de butadieno, tal como por ejemplo polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno o copolímeros de butadieno/acrilonitrilo. En principio pueden usarse también otros látices finamente divididos que contienen o están constituidos por los monómeros B12, por ejemplo pueden usarse látices de poliestireno, copolímeros de estireno, poli(metacrilato de metilo) o copolímeros de metacrilato de metilo. Preferentemente se usan látices de polibutadieno puros como látices de simiente en la preparación de la base de injerto B1, en particular en la preparación de las bases de injerto B1-A, B1-B, B1-C y B1-D.

En una forma de realización preferente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención la preparación de al menos dos copolímeros de injerto B distintos partiendo de al menos dos bases de injerto B1 distintas, diferenciándose las bases de injerto B1 mediante sus diámetros de partícula promedio D_{50} . Preferentemente se usan una o varias de las bases de injerto B1-A, B1-B, B1-C y B1-D descritas a continuación.

Preferentemente se usa un copolímero de injerto B-I como copolímero de injerto B, donde el copolímero de injerto B-I se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto B1-A, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 nm a 320 nm, de manera especialmente preferente de 250 nm a 310 nm, y una base de injerto B1-B, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 nm a 470 nm, de manera especialmente preferente de 360 nm a 460 nm.

En una forma de realización preferente se usa una mezcla de dos o varios copolímeros de injerto B-I como copolímero de injerto B, diferenciándose los copolímeros de injerto B-I por el tipo de iniciador en la preparación de la envoltura de injerto B2 y/o la proporción de los monómeros B21 y B22 de la envoltura de injerto.

Preferentemente se usa una mezcla de los copolímeros de injerto B-I-a y B-I-b como copolímero de injerto B,

conteniendo el copolímero de injerto B-I-a una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 en presencia de la al menos una base de injerto B1, en particular de las bases de injerto B1-A y B1-B, usando al menos un compuesto de peróxido orgánico y/o inorgánico como iniciador, preferentemente usando una sal de peróxido inorgánico, en particular de una sal de peroxodisulfato inorgánico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio y/o peroxodisulfato de potasio, como iniciador; y conteniendo el copolímero de injerto B-I-b una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 en presencia de la al menos una base de injerto B1, en particular de las bases de injerto B1-A y B1-B, usando un iniciador redox, que comprende al menos un hidroperóxido orgánico; al menos un agente reductor seleccionado de glucosa, sacarosa, ácido ascórbico y ascorbato de sodio así como opcionalmente sales de metal de transición, por ejemplo sulfato de hierro-II, de manera especialmente preferente con el uso de un iniciador redox que está constituido por al menos un hidroperóxido orgánico seleccionado de hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *terc*-butilo e hidroperóxido de *p*-mentano y al menos un agente reductor seleccionado de glucosa, sacarosa, ácido ascórbico y ascorbato de sodio.

En otra forma de realización preferente, el copolímero de injerto B representa una mezcla de al menos dos, preferentemente de manera exacta dos, copolímeros de injerto B-I y B-II, obteniéndose el copolímero de injerto B-I tal como se ha descrito anteriormente, y el copolímero de injerto B-II se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto B1-C, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 220 nm, preferentemente de 20 nm a 210 nm, de manera especialmente preferente de 30 nm a 200 nm.

Preferentemente se preparan las bases de injerto B1-A, B1-B, B1-C y/o B1-D, preferentemente las bases de injerto B1-A y B1-B, usando un látex de simiente con un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 220 nm, preferentemente de 20 a 210 nm y de manera especialmente preferente de 30 a 200 nm. Con el uso de látices de simiente con diámetros de partícula promedio D_{50} por encima de 80 nm, preferentemente por encima de 90 nm y de manera especialmente preferente por encima de 100 nm, se preparan también los látices de simiente incluso preferentemente mediante polimerización de simiente. Para ello se usan preferentemente látices de simiente (B1-D) con un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm. Preferentemente se prepara la base de injerto B1-C usando un látex de simiente B1-D con un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm.

En una forma de realización preferente se obtiene el copolímero de injerto B-I mediante polimerización en emulsión en presencia de las bases de injerto B1-A y/o B1-B, preparándose las bases de injerto B1-A y/o B1-B usando la base de injerto B1-C como látex de simiente. En una forma de realización preferente se obtiene el copolímero de injerto B-II mediante polimerización en emulsión en presencia de la base de injerto B1-C, sirviendo B1-C como látex de simiente para la preparación de las bases de injerto B1-A y/o B1-B.

La relación en peso de los sólidos de las bases de injerto B1-A y B1-B durante la polimerización en emulsión del copolímero de injerto B-I puede variarse en amplios intervalos. Normalmente se encuentra la relación en peso de los sólidos de B1-A : B1-B en el intervalo de 90 : 10 hasta 10 : 90, preferentemente de 80 : 20 hasta 20 : 80, de manera

especialmente preferente de 70 : 30 hasta 30 : 70 e incluso más preferentemente de 60 : 40 hasta 40 : 60. Los sólidos de las bases de injerto B1 (látices de butadieno) se determinan normalmente de manera gravimétrica mediante secado a 180 °C durante 23 minutos en un armario de secado de aire circulante o por medio de una balanza de secado.

5 La base de injerto B1-A presenta preferentemente un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 230 a 330 nm, preferentemente de 240 a 320 nm y más preferentemente de 250 a 310 nm, así como un contenido en gel en el intervalo del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso y de manera especialmente preferente del 45 al 70 % en peso.

10 La base de injerto B1-B presenta preferentemente un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 340 a 480 nm, preferentemente de 350 nm a 470 nm y de manera especialmente preferente de 360 a 460 nm, así como un contenido en gel en el intervalo del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso y de manera especialmente preferente del 60 al 85 % en peso.

15 La base de injerto B1-C presenta preferentemente un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 220 nm, preferentemente de 20 nm a 210 nm y de manera especialmente preferente de 30 a 200 nm, así como un contenido en gel en el intervalo del 30 al 98 % en peso, preferentemente del 40 al 95 % en peso y de manera especialmente preferente del 50 al 92 % en peso.

20 El látex de simiente B1-D es preferentemente un látex de polibutadieno puro. Preferentemente presenta B1-D un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 nm a 50 nm, así como un contenido en gel en el intervalo del 10 al 95 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso y de manera especialmente preferente del 30 al 85 % en peso.

25 Adicionalmente pueden usarse en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización en emulsión del al menos un copolímero de injerto B agentes reguladores del peso molecular, preferentemente en cantidades del 0,01 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,05 al 1 % en peso (en cada caso con respecto a la cantidad de monómero total en la polimerización en emulsión). Los agentes reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo alquilmercaptanos, tal como n-dodecilmercaptano, *terc*-dodecilmercaptano; α -metilestireno dimérico y terpinoles.

30 Como iniciadores en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización en emulsión del al menos un copolímero de injerto B pueden usarse iniciadores discretos, que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada con formación de radicales. Normalmente pueden usarse iniciadores, que se descomponen sólo térmicamente o aquellos que se descomponen en presencia de un sistema redox. Preferentemente se usa como iniciador al menos un compuesto de peróxido orgánico y/o inorgánico (que comprende al menos un grupo peróxido R-O-O-H y/o R-O-O-R), por ejemplo peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de p-mentano, persulfato de amonio, potasio y sodio, como iniciador. En particular se usan sales de peróxido inorgánicas, tal como peroxodisulfatos (persulfatos), perfosfatos y perboratos de amonio, sodio o potasio. De manera especialmente preferente se usan como iniciadores persulfatos de sodio y potasio y/o hidroperóxidos orgánicos, tal como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de *terc*-butilo.

45 En el caso de iniciadores redox se usan normalmente hidroperóxidos orgánicos, agentes reductores así como opcionalmente sales de metales de transición, por ejemplo sulfato de hierro-II. Como agentes reductores pueden usarse por ejemplo glucosa, sacarosa, ácido ascórbico, ascorbato de sodio.

50 En una forma de realización preferente se usa en la polimerización en emulsión del copolímero de injerto B una sal de peróxido inorgánico, en particular una sal de peroxodisulfato inorgánico, preferentemente peroxodisulfato de sodio y/o peroxodisulfato de potasio.

55 En otra forma de realización preferente se usa en la polimerización en emulsión del copolímero de injerto B un iniciador redox que contiene, preferentemente que está constituido por, hidroperóxido de *terc*-butilo y ascorbato de sodio.

60 Como emulsionante en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización en emulsión para la preparación del al menos un copolímero de injerto B pueden usarse normalmente emulsionantes aniónicos habituales. Preferentemente se usan como emulsionantes sulfatos de alquilo, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como ácidos abiéticos o de taloil desproporcionados de manera alcalina o hidrogenados o mezclas de los mismos. Preferentemente se usan emulsionantes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C_{10} - C_{18} , ácido abiético desproporcionado, emulsionantes de acuerdo con el documento DE-OS 36 39 904 y DE-OS 39 13 509).

65 En otra forma de realización preferente pueden usarse jabones alcalinos de sales de sodio y de potasio de resinas desproporcionadas y/o deshidrogenadas y/o hidrogenadas y/o parcialmente hidrogenadas (colofonio) con un contenido en ácido deshidroabiético de al menos el 30 % en peso y un contenido de ácido abiético de como máximo

el 1 % en peso como emulsionantes.

Pueden usarse además sales, ácidos y bases en la polimerización en emulsión de la base de injerto B1 como componente K1, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, soluciones de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sales de sodio y de potasio de sulfatos y fosfatos, en particular puede usarse pirofosfato de tetrasodio.

La temperatura de polimerización durante la polimerización en emulsión del copolímero de injerto B asciende en general a de 25 a 160 °C, preferentemente de 40 a 90 °C. Los emulsionantes adecuados se han indicado anteriormente. A este respecto puede trabajarse tras la conducción de temperatura habitual, por ejemplo de manera isotérmica. Preferentemente se realiza la polimerización por injerto sin embargo de modo que la diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción ascienda a al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C y de manera especialmente preferente al menos 20 °C.

La preparación del copolímero de injerto B, en particular de los copolímeros de injerto B-I y B-II, se realiza de acuerdo con la invención por medio de polimerización en emulsión. El experto conoce formas de realización habituales de la polimerización en emulsión en funcionamiento discontinuo o en funcionamiento continuo.

En particular se añaden los monómeros de la envoltura de injerto B2, es decir los monómeros B21 y B22, por separado o como mezcla de monómeros de manera continua a la base de injerto B2, en las cantidades y relaciones dadas y se polimerizan. A este respecto se añaden los monómeros normalmente de manera conocida para el experto a la base de injerto B1.

En la preparación del copolímero de injerto B-I se añaden los monómeros de la envoltura de injerto B2, es decir los monómeros B21 y B22, por separado o como mezcla de monómeros de manera continua a una mezcla de las bases de injerto B1-A y B1-B y se polimerizan.

En la preparación del copolímero de injerto B-II se añaden los monómeros de la envoltura de injerto B2, es decir los monómeros B21 y B22, por separado o como mezcla de monómeros de manera continua a la base de injerto B1-C y se polimerizan.

Para la generación del copolímero de injerto B puede realizarse la alimentación de monómeros durante la polimerización en emulsión preferentemente de manera que en el intervalo de la primera mitad del tiempo de dosificación total de los monómeros se dosifiquen del 55 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso y de manera especialmente preferente del 65 al 75 % en peso, de la cantidad total de monómeros usados en la polimerización en emulsión, en particular de los monómeros B21 y B22, dosificándose la proporción que queda del monómero en el intervalo de la segunda mitad del tiempo de dosificación total.

En una forma de realización preferente puede usarse un copolímero de injerto B-III tal como se ha descrito en el documento WO 2012/022710 como copolímero de injerto B.

Los copolímeros de injerto descritos en el documento WO 2012/022710 se preparan en particular mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22, en particular estireno y acrilonitrilo, en la relación en peso de 95 : 5 a 50 : 50 en presencia al menos de una base de injerto B1-E (por ejemplo látices de polibutadieno aglomerados A11, A12, A13, A51, A52, A53, A54, A61 y A62 de acuerdo con el documento WO 2012/022710), presentando la base de injerto B1-E un diámetro de partícula promedio D_{50} de 200 a 800 nm, preferentemente de 225 a 650 nm y de manera especialmente preferente de 250 a 600 nm.

La base de injerto B1-E se obtiene normalmente mediante aglomeración de látices de simiente de polibutadieno finamente divididos (por ejemplo látices de polibutadieno finamente divididos B1 y B6 según el documento WO 2012/022710) con anhídrido acético según el documento WO 2012/022710. Los látices de simiente de polibutadieno finamente divididos tienen normalmente un diámetro de partícula promedio D_{50} inferior a 110 nm. Éstos se preparan en la mayoría de los casos mediante polimerización en emulsión de butadieno, pudiéndose sustituir hasta el 50 % en peso de butadieno, que se basa en la cantidad total de los monómeros, por uno o varios monómeros que pueden copolimerizarse con butadieno. Ejemplos de ello son: isopreno, cloropreno, acrilonitrilo, estireno, alfa-metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos, acrilatos de alquilo C₁-C₈, metacrilatos de alquilo C₁-C₈. La cantidad de anhídrido de ácido acético que va a usarse se encuentra en esta forma de realización preferentemente en de 0,1 a 5 partes con respecto a 100 partes del sólido del látex de simiente de polibutadieno finamente dividido. El látex de simiente de polibutadieno finamente dividido se mezcla preferentemente con anhídrido acético y, después de que se haya realizado completamente la aglomeración, se estabiliza con una solución básica, preferentemente una solución de hidróxido de potasio. Otros detalles con respecto a la aglomeración pueden deducirse del documento WO 2012/022710. Pueden usarse emulsionantes, iniciadores y agentes reguladores del peso molecular, bases, ácidos y sales, tal como se han descrito anteriormente y tal como se han descrito en el documento WO 2012/022710.

El látex de simiente de polibutadieno aglomerado (base de injerto B1-E) se injerta con estireno y acrilonitrilo, polimerizándose preferentemente del 15 al 60 % en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo y dado el caso otros monómeros en presencia del 40 al 85 % en peso de la base de injerto B1-E (calculados como sólido del látex).

Hasta el 50 % en peso, con respecto a la suma de los monómeros usados en el injerto, puede sustituirse por otros monómeros tal como alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, anhídrido maleico y N-fenilmaleinimida. Otros detalles con respecto al injerto de la base de injerto B1-E pueden deducirse del documento WO 2012/022710.

5 En otra forma de realización preferente (copolímero de injerto B-IV) de la invención se obtiene el copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22, en particular estireno y acrilonitrilo, en la relación en peso de 95 : 5 a 50 : 50 en presencia al menos de una base de injerto B1-F, siendo la base de injerto B1-F un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 150 a 400 nm, preferentemente de 150 a 350 nm y de manera especialmente preferente de 150 a 300 nm, y opcionalmente otra base de injerto B1-G, siendo la base de injerto B1-G un látex de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 425 a 700 nm, preferentemente de 450 a 650 nm y de manera especialmente preferente de 450 a 600 nm, obteniéndose los látices de polibutadieno B1-F y B1-G mediante aglomeración de látices de polibutadieno finamente divididos con anhídrido acético.

15 En una forma de realización preferente se usa un copolímero de injerto B-IV, que presenta una temperatura de transición vítrea T_g de <0 °C, preferentemente de <-20 °C, de manera especialmente preferente de <-40 °C. La temperatura de transición vítrea T_g se mide normalmente mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) con uso de una frecuencia de 1 Hz.

20 El copolímero de injerto B-IV preferente está constituido por

del 40 al 85 % en peso, preferentemente del 45 al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 75 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B-IV total, al menos de una base de injerto B1-F y opcionalmente de una base de injerto B1-G, preparada a partir de:

del 80 al 98 % en peso, preferentemente del 85 al 97 % en peso, con respecto a B1-F y B1-G, de butadieno (monómero B11), preferentemente 1,3-butadieno, y

30 del 2 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso, con respecto a B1-F y B1-G, al menos de otro monómero B12, preferentemente estireno, y

del 15 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 55 % en peso, más preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B-IV total, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de la base de injerto B1-F y opcionalmente B1-G de:

del 65 al 80 % en peso, en particular del 65 al 75 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, al menos de un monómero B21, en particular estireno, y

40 del 20 al 35 % en peso, en particular del 25 al 35 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, al menos de un monómero B22, en particular acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo.

De manera especialmente preferente, el copolímero de injerto B-IV está constituido por:

45 del 45 al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 75 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B-IV total, de las bases de injerto B1-F y B1-G, preparadas a partir de:

del 80 al 98 % en peso, preferentemente del 85 al 97 % en peso, con respecto a B1-F y B1-G, de 1,3-butadieno (monómero B11), y

50 del 2 al 20 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso, con respecto a B1-F y B1-G, de estireno (monómero B12); y

del 15 al 55 % en peso, más preferentemente del 25 al 55 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B-IV total, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de las bases de injerto B1-F y B1-G de:

55 del 65 al 80 % en peso, en particular del 65 al 75 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de estireno (monómero B21) y

60 del 20 al 35 % en peso, en particular del 25 al 35 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de acrilonitrilo (monómero B22).

Los copolímeros de injerto B-IV pueden presentar una distribución de tamaño de partícula uni-, bi-, tri- o multimodal. Una distribución de tamaño de partícula bi-, tri- o multimodal puede conseguirse, por ejemplo, mediante una aglomeración (parcial) del látex de simiente de polibutadieno finamente dividido. Se prefiere el uso de un copolímero de injerto B-IV con una distribución de tamaño de partícula bimodal, que se prepara mediante polimerización en emulsión (injerto) en presencia de una mezcla de un látex de polibutadieno B1-F aglomerado con un tamaño de partícula de 150 a 300 nm y un látex de polibutadieno B1-G aglomerado con un tamaño de partícula de 450 a

600 nm. La relación de mezcla de las bases de injerto B1-F y B1-G asciende preferentemente a de 50/50 a 90/10.

En otra forma de realización preferente puede usarse un copolímero de injerto B-V tal como se ha descrito en el documento WO 2014/170407 como copolímero de injerto B. Preferentemente puede usarse un copolímero de injerto B-V, obtenido mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 en presencia al menos de una base de injerto B1-H (por ejemplo base de injerto B1-1 aglomerada, páginas 30 y 31 del documento WO 2014/170407), tratándose de un látex de polibutadieno con una distribución de tamaño de partícula bimodal, que presenta una fracción de partículas de látex no aglomeradas con un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y una fracción de partículas de látex aglomeradas con un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 350 a 550 nm.

La base de injerto B1-H se obtiene normalmente mediante aglomeración de látices de simiente de polibutadieno finamente divididos (por ejemplo base de injerto B1, página 27 del documento WO 2014/170407) con un copolímero de acrilato de acción aglomerante (por ejemplo copolímero C-1, página 28 del documento WO 2014/170407).

Los látices de simiente de polibutadieno finamente divididos tienen normalmente un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 80 a 120 nm y se preparan mediante polimerización en emulsión de butadieno, pudiéndose sustituir hasta el 10 % en peso de butadieno, que se basa en la cantidad total de los monómeros, por uno o varios compuestos aromáticos de vinilo, por ejemplo estireno, alfa-metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos. En esta forma de realización se injerta la base de injerto B1-H (base de injerto aglomerada B1 de acuerdo con el documento WO 2014/170407) con estireno y acrilonitrilo, polimerizándose preferentemente del 15 al 60 % en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo y dado el caso otros monómeros en presencia del 40 al 85 % en peso de la base de injerto B1-H (calculados como sólido del látex).

Particularidades con respecto al copolímero de acción aglomerante y con respecto a la preparación del copolímero de injerto que se basa en la base de injerto B1-H pueden deducirse del documento WO 2014/170407 (en particular procedimiento de preparación según la página 31 del documento WO 2014/170407).

Como componente K1 opcional puede contener el copolímero de injerto B de acuerdo con la invención aditivos y coadyuvantes, que normalmente se añaden durante la polimerización en emulsión. Por ejemplo, puede seleccionarse el al menos otro componente K1 de agentes de aglomeración, emulsionantes, agentes reguladores del peso molecular, iniciadores, sales, ácidos y bases, tal como se ha descrito anteriormente. Como componente K1 se tienen en cuenta básicamente también los aditivos descritos a continuación como componente K2, que se añaden normalmente a copolímeros de injerto de ABS o masas moldeables de ABS.

Para proteger los copolímeros de injerto B durante el procesamiento frente al daño térmico, y para poder realizar el procesamiento de manera segura y sin riesgos, es habitual con frecuencia añadir antioxidantes como componente K1. Por ejemplo pueden añadirse uno o varios antioxidantes fenólicos, así como otras sustancias discrecionales que elevan la estabilidad térmica de los copolímeros de injerto preferentemente tras la polimerización en emulsión (etapa a). Normalmente se mezclan estos antioxidantes, por ejemplo en forma de emulsiones o dispersiones, con el copolímero de injerto B mediante agitación.

Los componentes K1 opcionales descritos pueden añadirse en el sitio adecuado del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la composición de copolímero de injerto. Normalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente comprende una o varias etapas que comprenden la adición del al menos un componente K1 opcional. Normalmente se realizan estas etapas de la adición del componente K1 en el sitio discrecional o adecuado del procedimiento.

Etapa b)

La etapa b) de acuerdo con la invención comprende la precipitación del látex L del al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización en emulsión, preferentemente en una etapa de procedimiento continua, mediante adición al menos de una solución de precipitación F, que contiene al menos una sal y/o al menos un ácido, mezclándose una parte del látex L1 (esto comprende también todo el látex L) y una solución de precipitación F1 en un primer recipiente H1 a una temperatura T_1 en el intervalo de 30 a 80 °C, preferentemente de 35 a 75 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 70 °C, en particular preferentemente de 40 a 60 °C, y llevándose la mezcla del látex L1 y solución de precipitación F1 a al menos dos recipientes H2 y H3 adicionales con temperaturas T_2 y T_3 en el intervalo de 60 a 130 °C, preferentemente de 82 a 98 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 90 °C, añadiéndose opcionalmente otras partes del látex L2 y/o L3 y opcionalmente otras soluciones de precipitación F2 y/o F3.

La designación usada a continuación "mezcla de látex L y solución de precipitación F" designa, dependiendo de la forma de realización, una mezcla de látex L1 y solución de precipitación F1 y opcionalmente otras partes del látex L2 y/o L3 y opcionalmente otras soluciones de precipitación F2 y/o F3.

Preferentemente se lleva la mezcla de látex L1 y solución de precipitación F1 a exactamente dos recipientes

adicionales H2 y H3 con temperaturas T_2 y T_3 . Además preferentemente se lleva la mezcla de látex L1 y solución de precipitación F1 a exactamente tres recipientes adicionales H2, H3 y H4 con temperaturas T_2 , T_3 y T_4 .

5 Las soluciones de precipitación F1, F2 y F3 pueden presentar composiciones idénticas o pueden ser distintas. Las soluciones de precipitación F, F1, F2 y F3 representan normalmente soluciones acuosas que contienen al menos una sal y/o al menos un ácido. Toda la solución de precipitación F usada se compone preferentemente de las partes F1, F2 y F3, en particular preferentemente de F1 y F2, además preferentemente representa F1 toda la solución de precipitación F usada.

10 Es decir que preferentemente se añade toda la cantidad de la solución de precipitación F en el primer recipiente.

15 En la etapa b) descrita tiene lugar el contacto entre el látex L y la solución de precipitación F (solución de electrolito), iniciándose en el recipiente de precipitación H1 la precipitación del látex de copolímero de injerto L y continuándose en los al menos 2 recipientes de precipitación H2 y H3 adicionales, conectados posteriormente, que están equipados preferentemente con agitadores. La precipitación del al menos un látex de copolímero de injerto L puede realizarse preferentemente mediante adición continua o discontinua de la solución de precipitación F.

20 En una forma de realización preferente comprende la etapa b) de acuerdo con la invención que al menos un copolímero de injerto seleccionado de B-I, B-II, B-III, B-VI y B-V, en cada caso en su forma de látex, se hace precipitar mediante adición de la al menos una solución de precipitación F que contiene al menos una sal y/o ácido. Es posible además que uno o varios de los copolímeros de injerto seleccionados de B-I, B-II, B-III, B-VI y B-V se mezclen de manera homogénea tras la polimerización en emulsión y a continuación se hace precipitar la mezcla (en forma de un látex) mediante adición de la al menos una solución de precipitación F.

25 En una forma de realización preferente, la etapa b) de acuerdo con la invención comprende que los copolímeros de injerto B-I y B-II se mezclan y se precipita la mezcla de los copolímeros de injerto mediante adición de la al menos una solución de precipitación que contiene al menos una sal y/o un ácido. En este sentido se mezclan de manera homogénea en particular los copolímeros de injerto B-I y B-II en cada caso en su forma de látex tras la polimerización en emulsión. La mezcla de látex obtenida de los copolímeros de injerto B-I y B-II se procesa posteriormente tal como se describe en las etapas c) y opcionalmente d).

35 Como solución de precipitación F para precipitar el al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización en emulsión pueden usarse en particular soluciones salinas acuosas, por ejemplo soluciones acuosas de sulfato de magnesio, kieserita ($Mg[SO_4] \cdot H_2O$), pentahidrita ($Mg[SO_4] \cdot 5H_2O$), hexahidrita ($Mg[SO_4] \cdot 6H_2O$) y epsomita ($Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$, sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de los mismos. Se prefiere usar también una solución de ácido acuosa como solución de precipitación, los ácidos preferentes son ácido sulfúrico, ácido acético y mezclas de los mismos. Preferentemente se usan ácidos inorgánicos. En una forma de realización preferente contiene la solución de precipitación F (en particular F1 y opcionalmente F2 y/o F3) al menos una sal seleccionada de sulfato de magnesio, cloruro de calcio, y cloruro de sodio y/o al menos un ácido inorgánico, preferentemente ácido sulfúrico. Preferentemente puede usarse como solución de precipitación F un ácido sulfúrico con una concentración en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso.

45 Preferentemente es posible también usar mezcla de soluciones salinas acuosas y ácidos (por ejemplo ácido sulfúrico, ácido acético) como solución de precipitación.

50 De manera especialmente preferente se realiza la precipitación de al menos un copolímero de injerto B en la etapa b) mediante acción de una combinación de soluciones acuosas de sal y de ácido, preferentemente de las sales y ácidos mencionados anteriormente. De manera muy especialmente preferente se realiza la precipitación mediante acción de una combinación de una solución acuosa de sulfato de magnesio y ácido sulfúrico con una concentración en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso.

55 En una forma de realización preferente contiene la solución de precipitación F una parte S_R (proporción reconducida del suero S separado) del suero S separado en la etapa c). En particular contiene la solución de precipitación en esta forma de realización una o varias de las soluciones de sal y/o de ácido acuosas descritas anteriormente como solución de electrolito fresca y una parte S_R (proporción reconducida del suero S separado) del suero separado en la etapa c). Preferentemente, la solución de precipitación F está constituida por los componentes mencionados.

60 En una forma de realización especialmente preferente se dosifican una solución de sulfato de magnesio acuosa y un ácido sulfúrico (del 0,5 al 20 % en peso) de manera continua y dado el caso al mismo tiempo en una o varias etapas al látex L del copolímero de injerto B.

65 En una forma de realización preferente se mezcla previamente la solución de precipitación F de la parte reconducida del suero S_R y de la solución de sal y/o de ácido acuosa fresca y se mezcla completamente o parcialmente como F1 y opcionalmente como F2 y/o F3 con el látex L en los recipientes H1 y opcionalmente en H2 y/o H3. En esta forma de realización, las soluciones de precipitación F1, F2 y F3 son idénticas en su composición. Normalmente se alimenta del 50 al 100 % en peso de toda la solución de precipitación F (solución mezclada previamente de S_R y

solución de sal y/o ácido acuosa fresca) como F1 en el recipiente H1, se alimenta del 0 al 10 % en peso de toda la solución de precipitación F como F2 en el recipiente H2, y se alimenta del 0 al 10 % en peso de toda la solución de precipitación F como F3 en el recipiente H3.

5 Normalmente se alimenta del 50 al 100 % en peso de toda la cantidad de látex L como L1 en el recipiente H1, se alimenta del 0 al 10 % en peso de toda la cantidad de látex L como L2 en el recipiente H2 y se alimenta del 0 al 10 % en peso de toda la cantidad de látex L como L3 en el recipiente H3. Preferentemente se mezcla toda la solución de precipitación F y todo el látex L en el recipiente H1, es decir L1 es el 100 % en peso de L y F1 es el 100 % en peso de F.

10 Preferentemente, en el recipiente H3 no se realiza ninguna adición adicional de solución de precipitación F y/o látex L. De manera especialmente preferente se lleva al recipiente H3 exclusivamente la mezcla del recipiente H2 (L3 y F3 son cero).

15 Preferentemente se mezcla previamente del 50 al 100 % en peso de toda la solución de precipitación F de solución de ácido y/o sal así como S_R , antes de que se mezcle ésta con el látex L o bien L1 en el recipiente H1. Básicamente es también posible, mezclar en primer lugar un concentrado que contiene al menos una sal y/o al menos un ácido, como solución de precipitación F1 con el látex L1 en el recipiente H1 y alimentar la cantidad predominante del suero reconducido S_R como F2 en el recipiente H2. En una forma de realización preferente del procedimiento se mezcla del 50 al 100 % en peso de toda la solución de precipitación F como F1 con del 90 al 100 % en peso de toda la cantidad de látex L como L1 en el recipiente H1 y se alimenta del 0 al 10 % en peso de toda la cantidad de látex L como L2 en el recipiente H2. Esta forma de realización especial del procedimiento se prefiere cuando debe usarse una deshidratación mecánica continua con la evitación de proporciones de polvo fino, por ejemplo con el uso de centrifugas con cizallamiento.

25 En una forma de realización preferente se realiza el mezclado del látex L1 y de la solución de precipitación F1 en el primer recipiente H1 mediante el flujo de las dos corrientes L1 y F1, pudiendo ser discrecional la forma de construcción del recipiente H1 en principio. Es sin embargo también posible realizar el mezclado en el recipiente H1 mediante una mezcladora estática o agitador, en particular puede estar configurado el recipiente H1 en forma de un recipiente agitado, por ejemplo como recipiente agitador. En una forma de realización preferente representa el primer recipiente H1 un tubo de flujo. Una posible forma de realización es una pieza tubular, en el que se dosifican los dos flujos de sustancia solución de precipitación F1 y látex de copolímero de injerto L1 y como mezcla abandonan la pieza tubular hacia el recipiente H2.

35 En una forma de realización preferente, los al menos dos recipientes siguientes, por ejemplo H2 y H3 o H2, H3 y H4, recipientes agitadores accionados de manera continua, por ejemplo recipientes agitadores continuos.

40 El volumen V_1 del primer recipiente H1 es de acuerdo con la invención inferior o igual al 30 %, preferentemente inferior o igual al 10 %, de manera especialmente preferente inferior o igual al 5 %, del volumen V_2 del segundo recipiente H2. En una forma de realización preferente, el volumen V_1 del primer recipiente H1 es inferior o igual al 30 %, preferentemente inferior o igual al 10 %, de manera especialmente preferente inferior o igual al 5 %, del volumen V_2 del segundo recipiente H2 y del volumen V_3 del tercer recipiente H3.

45 En una forma de realización preferente presentan los al menos dos recipientes adicionales, en particular H2 y H3, un volumen igual y/o un tipo de construcción igual.

50 Preferentemente, el volumen V_1 del primer recipiente H1 asciende a del 0,1 al 30 %, preferentemente a del 0,1 al 10 %, en particular preferentemente a del 0,5 al 5 %, del volumen V_2 del segundo recipiente H2. Preferentemente, el volumen V_1 del primer recipiente H1 asciende a del 0,1 al 10 %, preferentemente a del 0,5 al 5 %, del volumen V_2 del segundo recipiente H2 y del volumen V_3 del tercer recipiente H3.

55 En una forma de realización preferente, el procedimiento comprende en la etapa b) como última etapa que la mezcla de solución de precipitación y látex, o bien látex precipitado, se lleve antes de la deshidratación (etapa c) a un recipiente de enfriamiento. En una forma de realización preferente puede tratarse en el caso del recipiente de enfriamiento de un intercambiador de calor de espiral, por ejemplo tal como se describe en el documento DE 10 2006 044 270 A1. Preferentemente, la temperatura en el recipiente de enfriamiento se encuentra en el intervalo de 20 a 80 °C, preferentemente de 20 a 70 °C. Preferentemente puede enfriarse la mezcla del recipiente H3 en otro recipiente H4, por ejemplo un intercambiador de calor de espiral, hasta una temperatura T_4 inferior a 70 °C. Preferentemente puede enfriarse la mezcla del recipiente H4 en otro recipiente H5, por ejemplo un intercambiador de calor de espiral, hasta una temperatura T_4 inferior a 70 °C.

60 La temperatura T_1 en el primer recipiente H1 asciende a de 30 a 80 °C, preferentemente de 35 a 75 °C, de manera especialmente preferente de 40 a 70 °C, en particular preferentemente a de 40 a 60 °C. Las temperaturas T en los recipientes H se refieren normalmente a la temperatura promedio del contenido del correspondiente recipiente.

65 Las temperaturas en los al menos dos recipientes adicionales, en particular T_2 y T_3 en los recipientes H2 y H3, se

encuentran normalmente en el intervalo de 60 a 130 °C, preferentemente de 82 a 98 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 90 °C.

5 En una forma de realización preferente es la temperatura T_2 en el recipiente H2 al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C, más alta que la temperatura T_1 en el recipiente H1.

10 Preferentemente presenta el recipiente de precipitación H2 una temperatura más baja que el recipiente de precipitación H3, sin embargo una temperatura más alta que el recipiente de precipitación H1 (es decir $T_1 < T_2 < T_3$). Preferentemente, la temperatura T_2 en el recipiente H2 es al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C, más baja que la temperatura T_3 en el recipiente H3.

15 En otra forma de realización preferente es la temperatura T_2 en el recipiente H2 igual o casi igual a la temperatura T_3 en el recipiente H3. En otra forma de realización preferente es la temperatura T_2 en el recipiente H2 igual o casi igual a la temperatura T_3 en el recipiente H3 y las temperaturas en los recipientes siguientes opcionales, por ejemplo H4 y/o H5.

20 En una forma de realización preferente se encuentra la temperatura T_1 en el recipiente H1 en el intervalo de 40 a 60 °C, la temperatura T_2 en el recipiente H2 en el intervalo de 61 a 84 °C y la temperatura T_3 en el recipiente H3 en el intervalo de 85 a 100 °C.

25 En una forma de realización preferente asciende el tiempo de permanencia promedio t_1 en el recipiente H1 a al menos 1 segundo (s), preferentemente a al menos 5 s, además preferentemente a al menos 10 s, además preferentemente a al menos 15 s. En una forma de realización preferente asciende el tiempo de permanencia promedio t_1 en el recipiente H1 como máximo a 3.000 s, preferentemente como máximo a 1.000 s, de manera especialmente preferente como máximo a 100 s. Preferentemente, el tiempo de permanencia promedio t_1 de la mezcla de látex L y solución de precipitación F (en particular látex L1 y solución de precipitación F1) en el recipiente H1 se encuentra en el intervalo de 1 a 1000 s, preferentemente de 5 a 100 s, en particular preferentemente de 10 a 50 s.

30 Normalmente, el tiempo de permanencia promedio t_2 y/o t_3 por recipiente H2 y H3 asciende a al menos 5 minutos (min), preferentemente a al menos 10 min, de manera especialmente preferente a 15 min. Preferentemente, el tiempo de permanencia promedio de la mezcla de látex L y solución de precipitación F en los recipientes H2 y H3 asciende en cada caso a en el intervalo de 5 a 60 min; preferentemente de 10 a 45 min; de manera especialmente preferente de 10 a 35 min. Los siguientes recipientes opcionales, H4, H5 etc., presentan normalmente los mismos tiempos de permanencia que H2 y H3. En una forma de realización preferente son el tiempo de permanencia promedio t_2 y t_3 iguales o casi iguales.

35 En una forma de realización preferente se encuentra la relación del tiempo de permanencia promedio t_1 en el primer recipiente H1 con respecto al tiempo de permanencia promedio t_2 en el segundo recipiente H2 (t_1/t_2) en el intervalo de 1:10 a 1:1.000, preferentemente de 1:20 a 1:500.

Etapa c)

45 La etapa c) de acuerdo con la invención comprende la deshidratación mecánica del copolímero de injerto B precipitado de la etapa b), preferentemente por medio de centrifugación y/o filtración, obteniéndose un suero S separado y un copolímero de injerto B, presentando el copolímero de injerto B (también designado como copolímero de injerto humedecido con agua) una humedad residual inferior o igual al 25 % en peso, preferentemente igual o inferior al 20 % en peso.

50 Preferentemente se separa el copolímero de injerto precipitado tras el enfriamiento hasta una temperatura inferior a 80 °C, preferentemente inferior a 70 °C, por ejemplo en un recipiente de enfriamiento tal como un intercambiador de calor de espiral que se corresponde con el documento DE 10 2006 044 270 A1, mediante centrifugación discontinua, por ejemplo con una centrífuga continua con rasqueta, o centrifugación continua, por ejemplo con una centrífuga e cizallamiento, del suero S y se obtiene el copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual \leq 25 % en peso.

60 La humedad residual (o designada también como contenido en agua) indica la proporción de agua en porcentaje en peso, con respecto al copolímero de injerto B húmedo. En particular se determina el contenido en agua con ayuda de aparatos de análisis adecuados (por ejemplo balanzas de secado), secándose la muestra hasta conseguir un peso constante de la muestra durante un espacio de tiempo determinado. Por ejemplo puede determinarse el contenido en agua del copolímero de injerto B en un Halogen Moisture Analyzer HR73 de Mettler-Toledo, a 180 °C, hasta que se haya conseguido un peso constante durante 30 segundos.

65 Preferentemente se obtiene en la etapa c) o en una etapa de lavado conectada posteriormente tal como se describe a continuación, un copolímero de injerto B con un contenido en agua en el intervalo del 5 al 25 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, en particular preferentemente del 12 al 20 % en peso.

Preferentemente se realiza la deshidratación mecánica del copolímero de injerto B precipitado por medio de centrifugación. Normalmente se centrifuga el copolímero de injerto precipitado con una aceleración centrípeta de 200 a 1000 g (con g aceleración de gravedad promedio), preferentemente de 300 a 800 g durante un espacio de tiempo de 1 segundo a 5 minutos, preferentemente de 1 a 120 segundos.

Durante o tras la centrifugación puede realizarse una etapa de lavado opcional, preferentemente con agua, para reducir el contenido en electrolitos solubles en agua. En una forma de realización, tras la deshidratación mecánica del copolímero de injerto B sigue una etapa de lavado, donde el copolímero de injerto B deshidratado se trata preferentemente con agua o una mezcla de agua y un disolvente polar, orgánico miscible con agua. Preferentemente se separa el agua o la mezcla tras el tratamiento mediante filtración o centrifugación. Preferentemente se produce a este respecto un copolímero de injerto B con un contenido en agua inferior o igual al 25 % en peso. Preferentemente presenta el copolímero de injerto B tras la etapa de lavado opcional un contenido en agua tal como se ha indicado anteriormente.

El suero S separado en la etapa c) del copolímero de injerto B se reconduce preferentemente a una parte S_R (proporción reconducida) en el proceso de precipitación y por ejemplo como parte de la solución de precipitación F mezclada previamente. La proporción que queda S_A del suero S separado se descarga normalmente como agua residual y se elimina. Normalmente se reconducen del 15 al 65 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso del suero separado S como S_R .

Etapa d)

La etapa d) opcional comprende el secado del copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c). En una forma de realización preferente comprende el procedimiento la etapa d):

d) secar el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c), obteniéndose un polvo de copolímero de injerto, que presenta una humedad residual inferior o igual al 5 % en peso.

Preferentemente, el secado del copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual inferior o igual al 25 % en peso se realiza usando un gas de secado, moviéndose el copolímero de injerto B en el gas de secado (por ejemplo se arrastra por el gas de secado que fluye) y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 55 a 155 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 150 °C. Preferentemente se usa para ello como gas de secado aire, nitrógeno o mezclas discrecionales de los mismos.

En una forma de realización preferente se realiza el secado del copolímero de injerto B deshidratado en la etapa d) usando un secador de lecho fluidizado (secador de lecho turbulento) y/o un secador de flujo (secador rápido). En particular se realiza el secado en la etapa d) tal como se describe en el documento WO2017/093468.

El experto conoce secadores de lecho fluidizado (secadores de lecho turbulento) y secadores de flujo (secadores rápidos). En particular se trata de dispositivos de secado para materiales en forma de partícula, que pueden fluir, tal como se describen en Krischer/Kröll, Trocknungstechnik, segundo volumen, Trockner und Trocknungsverfahren (Springer-Verlag, 1959).

En particular se realiza el secado en la etapa d) usando un secador de lecho fluidizado, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 55 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 85 °C, y ascendiendo el tiempo de permanencia promedio del copolímero de injerto B en el secador de lecho fluidizado a de 1 a 60 min, preferentemente a de 5 a 50 min, de manera especialmente preferente a de 10 a 40 min.

En particular se realiza el secado en la etapa d) usando un secador de flujo, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C, preferentemente de 110 a 155 °C, de manera especialmente preferente de 130 a 150 °C, y el tiempo de permanencia promedio del copolímero de injerto B en el secador de flujo asciende normalmente a de 1 a 300 segundos, preferentemente de 1 a 120 segundos, de manera especialmente preferente a de 5 a 60 segundos.

En una forma de realización preferente presenta el polvo de copolímero de injerto secado obtenido en la etapa d) una humedad residual en el intervalo del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 al 1 % en peso.

La composición de copolímero de injerto anteriormente descrita, por ejemplo el polvo de copolímero de injerto secado, puede mezclarse con uno o varios copolímeros termoplásticos A, en particular uno o varios copolímeros de SAN y dado el caso otros aditivos K2, obteniéndose una masa moldeable termoplástica.

El objeto de la invención es, por tanto, además un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica, en particular de una masa moldeable de ABS, que contiene:

A: del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 40 al 80 % en peso, al menos de un copolímero termoplástico A preparado a partir de:

5 A1: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 69 al 80 % en peso, con respecto al copolímero A, al menos de un monómero A1, seleccionado de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C₁-C₈ (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo), y

10 A2: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 31 % en peso, con respecto al copolímero A, al menos de un monómero A2, seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidias N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida),

15 B: del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, al menos de una composición de copolímero de injerto preparada según un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, y

20 K2: del 0 al 90 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso, con frecuencia del 0,1 al 5 % en peso al menos de otro componente K2,

que comprende las etapas:

25 a) a c) y opcionalmente d) tal como se ha descrito anteriormente así como e) mezclar el al menos un copolímero termoplástico A, la al menos una composición de copolímero de injerto y opcionalmente el al menos otro componente K2.

30 Por masas moldeables de ABS en el sentido de la presente invención ha de entenderse masas moldeables que contienen al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 95 % en peso, del copolímero termoplástico A y del copolímero de injerto B (en total) tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la masa moldeable de ABS contiene exclusivamente el copolímero termoplástico A y el copolímero de injerto B como componentes poliméricos. Las masas moldeables de ABS en el sentido de la presente invención son también combinaciones de polímero que contienen el copolímero termoplástico A y el copolímero de injerto B tal como se ha descrito anteriormente y al menos una resina termoplástica libre de caucho no constituida por monómeros de vinilo, por ejemplo un policondensado, preferentemente seleccionado de policarbonatos, poliester carbonatos, poliésteres y poliamidas (como componente K2).

La expresión (met)acrilato, por ejemplo en la denominación ácido (met)acrílico o (met)acrilato de alquilo C₁-C₈, comprende en el sentido de la presente invención los correspondientes compuestos de acrilato y/o de metacrilato.

40 En el sentido de la presente invención se refiere la unidad de medición ppm a mg/kg.

Preferentemente, en el caso del copolímero termoplástico A se trata de un copolímero libre de caucho A.

En particular preferentemente se prepara el copolímero termoplástico A a partir de (o bien está constituido por):

45 A1: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 69 al 80 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A1, seleccionado de estireno, α -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C₁-C₈ (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo),

50 A2: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 31 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A2, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidias N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida).

En particular preferentemente se prepara el copolímero termoplástico A a partir de (o bien está constituido por):

60 A1: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 69 al 80 % en peso, en particular preferentemente del 71 al 80 % en peso, con respecto al copolímero A, del monómero A1, seleccionado de estireno, α -metilestireno o mezclas de estireno y α -metilestireno, y

65 A2: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 31 % en peso, en particular preferentemente del 20 al 29 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A2, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Se prefiere especialmente un copolímero termoplástico A, que presenta menos del o igual al 30 % en peso, con respecto al copolímero A total, de acrilonitrilo.

5 En una forma de realización preferente, en el caso del monómero A1 se trata de estireno o α -metilestireno, en el caso del monómero A2 de acrilonitrilo. En una forma de realización más preferente, en el caso del monómero A1 se trata de una mezcla de estireno y α -metilestireno y en el caso del monómero A2 de acrilonitrilo, conteniendo la mezcla para el monómero A1 al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 50 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso de estireno.

10 El copolímero termoplástico A presenta preferentemente pesos moleculares promedio M_w en el intervalo de 20.000 a 200.000 g/mol. Preferentemente, el copolímero termoplástico A presenta viscosidades límite $[\eta]$ en el intervalo de 20 a 110 ml/g (medidas en dimetilformamida a 25 °C). Se han descrito particularidades para la preparación del copolímero termoplástico A por ejemplo en los documentos DE-A 24 20 358 y DE-A 27 24 360. Se han descrito también copolímeros termoplásticos A igualmente adecuados en el documento DE-A 1 971 3509.

15 Los copolímeros termoplásticos pueden prepararse tanto mediante iniciación puramente térmica como también mediante adición de iniciadores, en particular de peróxidos. Los copolímeros termoplásticos A adecuados pueden prepararse preferentemente mediante polimerización en masa o en disolución.

20 Los copolímeros termoplásticos A pueden añadirse solos o en mezcla discrecional.

Otros componentes K2

25 Las masas moldeables termoplásticas pueden contener opcionalmente uno o varios componentes K2 adicionales en una cantidad del 0 al 90 % en peso, preferentemente del 0 al 40 % en peso, con frecuencia del 0,1 al 90 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso, con respecto a toda la masa moldeable. En el caso del componente K2 puede tratarse en particular de un aditivo habitual y/o de otro componente polimérico, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos, poliésteres y poliamidas.

30 Normalmente puede contener la masa moldeable del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a toda la masa moldeable, al menos de otro componente K2 seleccionado de aditivos y sustancias de adición habituales. En este sentido pueden añadirse en particular los aditivos necesarios o bien convenientes en la preparación, procesamiento, procesamiento posterior y conformación final, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores UV, agentes destructores de peróxido, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, cargas o sustancias de refuerzo (fibras de vidrio, fibras de carbono, etc.), colorantes.

35 La masa moldeable termoplástica puede contener en particular resinas termoplásticas libres de caucho no constituidas por monómeros de vinilo como otro componente K2. En particular se trata en el caso de estas resinas termoplásticas de policondensados, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos, poliésteres y poliamidas.

40 Los policarbonatos y poliéstercarbonatos termoplásticos adecuados se conocen y se han descrito por ejemplo en los documentos DE-A 14 95 626, DE-A 22 32 877, DE-A 27 03 376, DE-A 27 14 544, DE-A 30 00 610, DE-A 38 32 396, DE-A 30 77 934, así como en particular en los documentos DE-A 100 08 420 y EP-A 2 606 073.

45 Normalmente puede contener la masa moldeable termoplástica (combinación de ABS) del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 40 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica total, al menos de una resina termoplástica libre de caucho no constituida por monómeros de vinilo, preferentemente seleccionada de policarbonatos y poliamidas, como otro componente K2.

50 En una forma de realización preferente se mezclan los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente tras la preparación separada y se hacen precipitar conjuntamente (se co-precipitan) en la etapa b). El copolímero de injerto procesado se mezcla entonces normalmente en la etapa e) con el copolímero termoplástico A y opcionalmente otros componentes K2.

55 Además es también posible procesar de manera separada los copolímeros de injerto B-I y B-II anteriormente descritos según la preparación separada, es decir realizar por separado las etapas a) a c) y opcionalmente d) de acuerdo con la invención (preparación y precipitación de los copolímeros de injerto, deshidratación de los copolímeros de injerto humedecidos con agua y secado opcional) y mezclar los copolímeros de injerto B-I y B-II procesados en la etapa e) con el copolímero termoplástico A y opcionalmente otros componentes K2.

Etapa e)

65 La etapa e) de acuerdo con la invención comprende el mezclado del al menos un copolímero termoplástico A, la al menos una composición de copolímero de injerto obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención

descrito anteriormente, por ejemplo del polvo de copolímero de injerto B secado de la etapa d), y opcionalmente del (de los) otro(s) componente(s) K2.

Los procedimientos y dispositivos para la realización de la etapa e) los conoce esencialmente el experto. Normalmente comprende la etapa e) la preparación de mezcla de masa fundida y/o la extrusión de masa fundida y se realiza preferentemente usando amasadoras internas, prensas extrusoras y/o tornillos sinfín de doble árbol. Preferentemente se realiza el mezclado en la etapa e) a temperaturas de 200 a 300 °C. En particular se realiza el mezclado del copolímero termoplástico A, de la composición de copolímero de injerto y opcionalmente del (de los) otro(s) componente(s) K2 en la etapa e) en una prensa extrusora a una temperatura en el intervalo de 200 a 300 °C.

El mezclado del copolímero termoplástico A, de la al menos una composición de copolímero de injerto, por ejemplo del polvo de copolímero de injerto B secado de la etapa d), y opcionalmente otros componentes K2 puede realizarse de manera conocida tanto sucesivamente como también de manera simultánea. Es además posible que se mezclen en primer lugar algunos componentes a temperaturas de 15 a 40 °C, en particular a temperatura ambiente (por ejemplo 20 °C) y se eleve más tarde la temperatura hasta de 200 a 300 °C, pudiéndose añadir opcionalmente otros componentes K2.

En otra forma de realización preferente puede mezclarse el copolímero de injerto B deshidratado obtenido en la etapa c) con uno o varios copolímeros termoplásticos A, en particular uno o varios copolímeros de SAN, en la masa fundida y entonces puede secarse en una prensa extrusora o una instalación de preparación de mezcla. El secado puede realizarse por ejemplo tal como en los documentos EP 0 768 157 A1, EP 0 867 463 A1, WO 03/099 926 A1, EP 2 584 001 A1 y WO 2008/020012 A2. Como resultado se obtiene una masa moldeable tal como se ha descrito, que dado el caso puede mezclarse con otros componentes K2 y puede procesarse para dar granulados.

Las masas moldeables termoplásticas preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de piezas moldeadas de cualquier tipo. Éstas pueden fabricarse mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Otra forma del procesamiento es la fabricación de piezas moldeadas mediante embutición profunda a partir de placas o láminas fabricadas previamente y el procedimiento de la inyección trasera de láminas. Ejemplos de tales piezas moldeadas son láminas, perfiles, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos tal como exprimidores, máquinas de café, mezcladoras; para máquinas de oficina tal como monitores, impresoras, fotocopiadoras; piezas externas e internas de automóviles; placas, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (interiorismo y aplicaciones externas) así como piezas eléctricas y electrónicas tal como interruptores, clavijas y enchufes.

En particular pueden usarse las masas moldeables de acuerdo con la invención por ejemplo para la fabricación de las siguientes piezas moldeadas:

piezas de interiorismo para vehículos sobre carriles, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos; piezas externas de carrocería en el sector del automóvil; carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños; carcasas para aparatos para el procesamiento y transmisión de información; carcasas y revestimiento de aparatos médicos; aparatos de masaje y carcasas para ellos; juguete; vehículos de juguete para niños; elementos de pared planos; carcasas para dispositivos de seguridad; recipientes de transporte aislados térmicamente; dispositivo para la cría o manutención de animales pequeños; piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baño; rejillas de cubierta para aberturas de ventilador; piezas moldeadas para casetas de jardín y cobertizos para herramientas; carcasas para aparatos de jardín.

Descripción de la figura:

La figura 1 muestra un diagrama de flujo de una posible forma de realización de la invención. En el primer recipiente de precipitación H1 con el volumen V_1 y la temperatura T_1 se añade una parte L1 del látex de copolímero de injerto y una solución de precipitación F1'.

La mezcla del recipiente H1 (látex de copolímero de injerto precipitado o bien precipitado previamente) se lleva al segundo recipiente de precipitación H2 con el volumen V_2 y la temperatura T_2 . La mezcla del recipiente H2 (látex de copolímero de injerto precipitado) se lleva al tercer recipiente de precipitación H3 con el volumen V_3 y la temperatura T_3 .

El suero (también lejía madre) separado durante la deshidratación en la etapa c) se descarga en una parte S_A y se reconduce en una parte S_R . La proporción del suero reconducida S_R puede alimentarse en distintas proporciones S1, S2 y S3 a los recipientes H1, H2 y/o H3. Es posible además añadir en los recipientes H1, H2 y/o H3 solución de electrolito fresca (solución de precipitación) F1', F2' o F3' que contiene al menos un ácido y/o una sal. Es además posible mezclar la parte del suero reconducido S1 en primer lugar con la solución de precipitación fresca F1' (flecha discontinua) y entonces añadir al látex L1 en el recipiente H1. Esto se aplica igualmente para S2/F2' y S3/F3' y los recipientes H2 y H3.

Preferentemente asciende la parte L1 al menos al 90 % en peso de toda la cantidad del látex L (copolímero de

injerto B tras la polimerización en emulsión). Igualmente de manera preferente asciende la parte L1 al 90 % en peso y L2 al 10 % en peso de toda la cantidad del látex L.

La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

5

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de los cauchos de ABS (copolímero de injerto B)

10 1.1 Polimerización en emulsión

Copolímero de injerto B-I-a

15 Se mezclaron 30 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 299 nm y un contenido en gel del 60 % en peso, que se preparó usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 113 nm mediante polimerización en emulsión por radicales, y 30 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 371 nm y un contenido en gel del 82 % en peso, que se preparó usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 113 nm mediante polimerización en emulsión por radicales, y con agua desionizada se llevaron a un contenido en sólidos de aprox. el 27 % en peso.

25 La mezcla de los látex de polibutadieno se calentó hasta 60 °C y se mezcló con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua). Después se dosificaron de manera homogénea 40 partes en peso de una mezcla de monómeros del 73 % en peso de estireno, 27 % en peso de acrilonitrilo y 0,1 partes en peso de *terc*-dodecilmercaptano en el intervalo de 6 horas. De manera paralela a esto se dosificó 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (disuelta en agua ajustada de manera alcalina) a través de un espacio de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 horas se elevó la temperatura de reacción desde 60 °C hasta 80 °C. Tras finalizar todas las dosificaciones siguió un tiempo de reacción posterior de dos horas a 80 °C. A continuación se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en el armario de secado de aire circulante a 180 °C, durante 23 minutos) del copolímero de injerto ascendía al 34,9 % en peso.

35 Copolímero de injerto B-I-b

Se preparó una mezcla de látices de polibutadieno tal como se ha descrito en B-I-a.

40 A la mezcla de látices de polibutadieno se dosificaron 40 partes en peso de una mezcla de monómeros del 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo en el intervalo de 4 horas. Con el inicio de la dosificación de monómeros se dosificaron como iniciador 0,14 partes en peso de hidroperóxido de *terc*-butilo y 0,14 partes en peso de ascorbato de sodio durante un espacio de tiempo de 9 horas; al mismo tiempo se dosificó 1,7 partes en peso (calculadas como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (disuelta en agua ajustada de manera alcalina) a través de un espacio de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 primeras horas se elevó la temperatura de reacción desde 60 °C hasta 80 °C.

45 Tras finalizar la dosificación del iniciador siguió un tiempo de reacción posterior de una hora a 80 °C. A continuación se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en el armario de secado de aire circulante a 180 °C, durante 23 minutos) del látex de copolímero de injerto ascendía al 35,0 % en peso.

50

Copolímero de injerto B-II

55 Se mezclaron 50 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 113 nm y un contenido en gel del 91 % en peso, que se preparó usando un látex de simiente de polibutadieno con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 49 nm mediante polimerización de simiente por radicales, con agua desionizada se llevó a un contenido en sólidos de aprox. el 27 % en peso.

60 El látex de polibutadieno se calentó hasta 60 °C y se mezcló con 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua). Después se dosificaron de manera homogénea 50 partes en peso de una mezcla del 73 % en peso de estireno, 27 % en peso de acrilonitrilo y 0,1 partes en peso de *terc*-dodecilmercaptano en el intervalo de 6 horas. De manera paralela a esto se dosificó 1 parte en peso (calculada como sustancia sólida) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (disuelta en agua ajustada de manera alcalina) a través de un espacio de tiempo de 6 horas. En el transcurso de las 6 horas se elevó la temperatura de reacción desde 60 °C hasta 80 °C. Tras finalizar todas las dosificaciones siguió un tiempo de reacción posterior de dos horas a 80 °C. A continuación se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en

65

el armario de secado de aire circulante a 180 °C, durante 23 minutos) del copolímero de injerto ascendía al 35,2 % en peso.

Copolímero de injerto B-III

5 Se llevaron 60,0 partes en peso (calculadas como sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado de manera aniónica con un diámetro de partícula promedio D_{50} de 330 nm y un contenido en gel del 85 % en peso con agua desionizada hasta un contenido en sólidos de aprox. el 28 % en peso y se calentaron hasta 60 °C.

10 Se dosificaron de manera homogénea 40,0 partes en peso de una mezcla de monómeros que está constituida por el 74 % en peso de estireno y el 26 % en peso de acrilonitrilo así como 0,4 partes en peso de *tert*-dodecilmercaptano y el 0,4 % en peso de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (disuelta en agua ajustada de manera alcalina) en el intervalo de 3 horas. La polimerización de injerto de los monómeros se realizó mediante el uso de 0,005 partes en peso de sulfato de hierro(II) heptahidratado, 0,22 partes en peso de dextrosa, 0,17 partes en peso de difosfato de sodio decahidratado así como 0,11 partes en peso de hidroperóxido de cumeno en la base de injerto. La temperatura se aumentó a este respecto en el intervalo de 4 horas desde 60 °C hasta 72 °C y se mantuvo durante 2 horas adicionales a 70 °C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción en el intervalo de 1,5 horas hasta 55 °C. Entonces se enfrió el látex de injerto hasta temperatura ambiente. El contenido en sólidos determinado de manera gravimétrica (secado en el armario de secado de aire circulante a 180 °C, durante 23 minutos) del copolímero de injerto ascendía al 35,1 % en peso. La dispersión se mezcló con el 0,25 % en peso de antioxidantes fenólicos y el 0,25 % en peso de antioxidante tiólico.

1.2 Precipitación de los copolímeros de injerto B tras la polimerización en emulsión mediante mezclado de la solución de precipitación F (solución de electrolito) con los látices de copolímero de injerto L

25 Ejemplo 1A (de acuerdo con la invención):

30 Los copolímeros de injerto B-I-a y B-II (en forma de látices) se mezclaron en la relación del 60 % : 40 %, calculado como sólido, mediante agitación. A esta mezcla se añadió el 1,0 % en peso de un antioxidante fenólico (Irganox 1076, BASF SE), con respecto a sólido total de la mezcla de copolímero de injerto B-I-a y B-II, en forma de una dispersión y se mezcló.

35 Esta mezcla y una solución de precipitación F descrita a continuación (solución de electrolito) se mezclaron continuamente en el recipiente H1 a una temperatura de 45 a 50 °C. A este respecto, la mezcla de copolímero de injerto tiene una temperatura de aproximadamente 30 a 35 °C y la solución de electrolito una temperatura de aproximadamente 60 a 68 °C. En este sentido se dosificaron los siguientes flujos de sustancia de manera continua en el recipiente H1 y a este respecto se mezclaron:

- 40 • 100 partes en peso/h de la mezcla de copolímero de injerto B-I y B-II como látex al 35,0 % en peso
- solución de precipitación F-I (solución de electrolito) que está constituida por una mezcla de 75 partes en peso/h de proporción de suero reconducido S-I (véase S1 en la figura 1);
2,8 partes en peso/h de una solución acuosa al 18 % en peso de sulfato de magnesio y
0,51 partes en peso/h de una solución acuosa al 15 % en peso de solución de ácido sulfúrico

45 La mezcla del recipiente H1 se llevó a un segundo recipiente H2. Mediante alimentación de vapor en el recipiente de precipitación H2 se mantuvo la temperatura en el recipiente de precipitación H2 a 94 °C (temperatura del producto de la dispersión de copolímero de injerto precipitado). No se llevó ninguna otra solución de precipitación y ningún otro látex L al recipiente H2. La mezcla del recipiente H2 se llevó a un tercer recipiente H3. La temperatura en el
50 recipiente de precipitación H3 ascendía a 92 °C. No se dosificaron otras sustancias en el recipiente de precipitación H3 aparte de la dosificación continua del recipiente de precipitación H2.

El volumen del recipiente H1, que estaba realizado como tubo, ascendía a del 2,0 % en volumen del recipiente de precipitación H2, estando relleno el recipiente H1 hasta el 100 %.

55 El tiempo de permanencia promedio t_1 en el recipiente H1 ascendía a 30 segundos (s). El tiempo de permanencia promedio en los recipientes H2 y H3 ascendía en cada caso a 21 minutos, estando relleno los recipientes en cada caso hasta el 85 %.

60 Estaba conectado posteriormente otro recipiente H4, que contenía un circuito accionado de manera continua con un intercambiador de calor de espiral, con cuya ayuda se mantuvo la temperatura del producto de la dispersión de copolímero de injerto precipitada a 70 °C. El tiempo de permanencia promedio en el recipiente H4 ascendía a 21 minutos (min).

65 Los recipientes H2 a H4 estaban equipados con agitadores, con los que se mezcló el contenido de manera continua.

El copolímero de injerto precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 511 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 26 segundos del suero S, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 21,2 % en peso.

5 La humedad residual se define como la proporción del agua en una mezcla humedecida con agua. La humedad residual HR se determinó de manera gravimétrica mediante una muestra de aproximadamente 2,5 g a 180 °C hasta obtener un peso constante, sin embargo como máximo durante 10 minutos.

10 El copolímero de injerto humedecido con agua se secó en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado. El tamaño de grano D_{50} se realizó mediante un análisis de tamizado según la norma ISO 3310-1 con los siguientes tamices 63, 100, 150, 200, 300, 500, 800 y 2000 μm .

15 Una parte del suero (suero reconducido S_R) se recondujo al proceso tal como se ha descrito anteriormente. El suero contenía 768 mg/l de carbono orgánico total (TOC). La proporción no reconducida en el proceso de precipitación del suero S_A se elimina como agua residual y debe tratarse, para reducir la carga de TOC.

Ejemplo 1B (no de acuerdo con la invención) - sin recipiente H1

20 La precipitación de una mezcla de los látices de copolímero de injerto B-I-a y B-II (60 : 40) se realizó de manera similar al ejemplo 1A sin embargo sin el recipiente H1.

25 La solución de precipitación F-I y los látices de copolímero de injerto se dosificaron por separado a través de conducciones separadas en el recipiente de precipitación H2. Todos los otros parámetros durante la precipitación, tal como temperaturas, flujos de sustancia y tiempos de permanencia eran idénticos con el ejemplo 1A.

30 El copolímero de injerto precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 581 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 67 segundos en gran parte del suero S, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 27,1 % en peso. Este material se secó tal como se describe en el ejemplo 1A en un secador de flujo.

Ejemplo 1C (de acuerdo con la invención):

35 La precipitación se realizó básicamente de igual manera que el ejemplo 1A sin embargo con una temperatura más alta de 50 - 55 °C en el recipiente de precipitación H1, una temperatura más baja en el recipiente de precipitación H2 (86 °C) y una temperatura más alta en el recipiente de precipitación H3 (94 °C). El tratamiento posterior se realizó igualmente tal como se describe en el ejemplo 1A.

40 Ejemplo 1D (de acuerdo con la invención):

45 La precipitación se realizó básicamente de igual manera que el ejemplo 1A sin embargo con una temperatura más alta en el recipiente de precipitación H1 (50 - 55 °C), una temperatura más baja en el recipiente de precipitación H2 (78 °C) y una temperatura más alta en el recipiente de precipitación H3 (94 °C). El tratamiento posterior se realizó igualmente tal como se describe en el ejemplo 1A.

Ejemplo 1E (de acuerdo con la invención):

50 La precipitación se realizó básicamente de igual manera que el ejemplo 1A sin embargo con una temperatura más alta en el recipiente de precipitación H1 (50 - 55 °C), una temperatura más baja en el recipiente de precipitación H2 (70 °C) y una temperatura más alta en el recipiente de precipitación H3 (94 °C). El tratamiento posterior se realizó igualmente tal como se describe en el ejemplo 1A.

55 Ejemplo 1F (de acuerdo con la invención):

60 La precipitación se realizó básicamente de manera igual que el ejemplo 1A, sin embargo en lugar de 0,51 partes en peso/h de una solución acuosa al 15 % en peso de solución de ácido sulfúrico se usaron 0,23 partes en peso/h de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido acético (solución de precipitación F-II). El tratamiento posterior se realizó igualmente tal como se describe en el ejemplo 1A.

65 El copolímero de injerto se separa mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 581 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 33 segundos en gran parte del suero, de modo que se obtiene un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 21,0 % en peso.

El copolímero de injerto humedecido con agua se seca en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado.

5 El suero S contenía 1.220 mg/l de carbono orgánico total (TOC). La proporción no reconducida en el proceso de precipitación del suero S_A se eliminó como agua residual y debía tratarse, para reducir la carga de TOC.

Ejemplo 1G (no de acuerdo con la invención): temperatura más alta en el recipiente de precipitación H1 (94 °C)

10 Los copolímeros de injerto B-I y B-II (látices) se mezclaron en la relación en peso 60 : 40, calculado como sólido, mediante agitación. La realización se realizó en analogía al ejemplo 1A. La mezcla de copolímero de injerto B-I y B-II así como la solución de precipitación F-I (solución de electrolito) se mezclaron continuamente en el recipiente H1 a una temperatura de 94 °C. Para ello era necesario calentar la mezcla de copolímero de injerto hasta una temperatura de aprox. 94 °C y la solución de precipitación igualmente hasta una temperatura de aprox. 94 °C. Este modo de proceder resulta sin embargo desventajoso, dado que durante el calentamiento de la mezcla de copolímero de injerto se producen pequeñas cantidades de coagulado, que conducían rápidamente a problemas de dosificación del látex y a un desarrollo del ensayo inestable y finalmente a una interrupción del ensayo. Los valores de medición indicados en la tabla 1 se determinaron en muestras que se interrumpieron. En lugar del secado en el secador de flujo se secó el polvo húmedo obtenido hasta la interrupción en un armario de secado de laboratorio a 70 °C durante 2 días. Resultó desventajoso el tamaño de grano D_{50} de 0,8 mm claramente mayor en comparación con el ejemplo 20 1A, que es menos adecuado debido a su tamaño y al tiempo de secado más largo con ello para un secado en un secador de flujo.

Ejemplo 1H (no de acuerdo con la invención) - tipo y tamaño del recipiente H1

25 La realización se realizó en analogía al ejemplo 1A, sin embargo se usó un recipiente H1, que en forma y funcionamiento era idéntico al recipiente H2, es decir, en el caso del recipiente H1 se trata en este caso de un recipiente agitado con un nivel de llenado del 85 % y un tiempo de permanencia promedio de 21 minutos. La temperatura en el recipiente H1 ascendía a 50 °C.

30 La mezcla de copolímero de injerto y la solución de precipitación se usaron con las mismas temperaturas que en el ejemplo 1A. Este modo de procedimiento resultó sin embargo muy desfavorable, dado que ya tras un modo de conducción muy corto se depositó una gran cantidad de coagulado en el agitador del recipiente H1, que conducía a la interrupción del ensayo. No pudieron obtenerse muestras representativas para análisis.

35 Ejemplo 1I (no de acuerdo con la invención) - copolímero de injerto B-III / sin recipiente H1

Se hicieron precipitar 42,8 partes en peso del látex de copolímero de injerto B-III con 57,2 partes en peso de solución de precipitación F-III, que está constituida por ácido sulfúrico al 0,78 % en peso.

40 Los flujos de sustancia se mezclaron de manera continua en el recipiente H2 a una temperatura de 70 °C. Estaban conectados posteriormente dos recipientes adicionales H3 y H4 (idénticos en forma y tamaño a H2). La temperatura en el recipiente de precipitación H3 ascendía a 81 °C y la temperatura del recipiente H4 que se recorre en último lugar ascendía a 82 °C. No se dosificaron otras sustancias en el recipiente de precipitación H3 aparte de la dosificación continua del recipiente de precipitación H2. El tiempo de permanencia promedio en el recipiente H2, H3 45 y H4 ascendía en cada caso a 15 minutos, estando relleno los recipientes en cada caso hasta el 85 %.

Estaba conectado posteriormente otro recipiente H5, que contenía un circuito accionado de manera continua con un intercambiador de calor de espiral, con cuya ayuda se mantiene la temperatura del producto de la dispersión de copolímero de injerto precipitada a 70 °C.

50 El copolímero de injerto se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrifuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 447 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 46 segundos en gran parte del suero, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 31,4 % en peso. El copolímero de injerto B humedecido con agua se secó en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado.

Ejemplo 1J (de acuerdo con la invención)

60 La precipitación se realiza tal como en el ejemplo 1I, sin embargo se mezclaron los flujos de sustancia del látex de copolímero de injerto B-III y de la solución de precipitación F-III en el recipiente H1, que estaba configurado como tubo. El volumen del recipiente H1 ascendía al 0,8 % en volumen del recipiente de precipitación H2, estando relleno el recipiente H1 hasta el 100 %. La temperatura en el recipiente de precipitación H1 ascendía a 60 °C. El tiempo de permanencia promedio t_1 en H1 ascendía a 9 segundos y en H2 a H4 en cada caso a 15 minutos.

65 El copolímero de injerto precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrifuga continua

con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 447 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 46 segundos en gran parte del suero, de modo que se obtiene un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 20,1 % en peso. El copolímero de injerto B humedecido con agua se secó en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado.

Ejemplo 1K (de acuerdo con la invención)

La precipitación se realizó como en el ejemplo 1J, con la diferencia de que la temperatura en el recipiente de precipitación H1 ascendía a 50 °C.

El copolímero de injerto B precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 447 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 46 segundos en gran parte del suero, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 20,1 % en peso. El copolímero de injerto B humedecido con agua se secó en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado.

Ejemplo 1L (de acuerdo con la invención):

Los copolímeros de injerto B-I-a y B-I-b (en forma de látices) se mezclaron en la relación en peso 25 % : 75 %, calculado como sólido, mediante agitación. A esta mezcla se añadió el 1,0 % en peso de un antioxidante fenólico (Irganox 1076, BASF SE), con respecto a sólido total de la mezcla de copolímero de injerto B-I-a y B-I-b, en forma de una dispersión y se mezcló.

Esta mezcla y la solución de precipitación F descrita a continuación (solución de electrolito) se mezclaron continuamente en el recipiente H1 a una temperatura de 45 a 50 °C. A este respecto, la mezcla de copolímero de injerto tiene una temperatura de aproximadamente 30 a 35 °C y la solución de electrolito una temperatura de aproximadamente 60 a 68 °C. En este sentido se dosificaron los siguientes flujos de sustancia de manera continua en el recipiente H1 y a este respecto se mezclaron:

- 100 partes en peso/h de la mezcla de copolímero de injerto B-I-a y B-I-b como látex al 35,0 % en peso
- solución de precipitación F-IV (solución de electrolito) que está constituida por una mezcla de

45 partes en peso/h de proporción de suero reconducido S-IV (véase S1 en la figura 1);
3,0 partes en peso/h de una solución acuosa al 18 % en peso de sulfato de magnesio y
0,65 partes en peso/h de una solución acuosa al 15 % en peso de solución de ácido sulfúrico

La mezcla del recipiente H1 se llevó a un segundo recipiente H2. Mediante alimentación de vapor en el recipiente de precipitación H2 se mantuvo la temperatura en el recipiente de precipitación H2 a 94 °C (temperatura del producto de la dispersión de copolímero de injerto precipitado). La mezcla del recipiente H2 se llevó a un tercer recipiente H3.

La temperatura en el recipiente de precipitación H3 ascendía a 92 °C. No se dosificaron otras sustancias en el recipiente de precipitación H3 aparte de la dosificación continua del recipiente de precipitación H2.

El volumen del recipiente H1, que estaba realizado como tubo, ascendía a del 2,0 % en volumen del recipiente de precipitación H2, estando relleno el recipiente H1 hasta el 100 %. El tiempo de permanencia promedio en el recipiente H1 ascendía a 30 segundos. El tiempo de permanencia promedio en los recipientes H2 y H3 ascendía en cada caso a 21 minutos, estando relleno los recipientes en cada caso hasta el 85 %.

Estaba conectado posteriormente otro recipiente H4, que contenía un circuito accionado de manera continua con un intercambiador de calor de espiral, con cuya ayuda se mantuvo la temperatura del producto de la dispersión de copolímero de injerto precipitada a 70 °C; el tiempo de permanencia promedio en el recipiente H4 ascendía a 21 minutos.

Los recipientes H2 a H4 estaban equipados con agitadores, con los que se mezcló el contenido de manera continua.

El copolímero de injerto precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 378 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 32 segundos del suero S, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 22,6 % en peso.

El copolímero de injerto humedecido con agua se secó en un secador de flujo. Se determinaron el tamaño de grano D_{50} [mm], la densidad aparente [kg/l] y la humedad residual tras el secado.

Ejemplo 1M (no de acuerdo con la invención) - sin recipiente H1

La precipitación de una mezcla de los látices de copolímero de injerto B-I-a y B-I-b (25 : 75) se realizó de manera similar al ejemplo 1L sin embargo sin el recipiente H1.

- 5 La solución de precipitación F-IV y los látices de copolímero de injerto se dosificaron por separado a través de conducciones separadas en el recipiente de precipitación H2. Todos los otros parámetros durante la precipitación, tal como temperaturas, flujos de sustancia y tiempos de permanencia eran idénticos con el ejemplo 1L.

- 10 El copolímero de injerto precipitado se separó mediante una centrifugación discontinua con una centrífuga continua con rasqueta a una temperatura de 70 °C y una aceleración centrípeta a_z de 567 g (con g aceleración de gravedad promedio) durante un espacio de tiempo de 85 segundos en gran parte del suero S, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 27,5 % en peso. Este material se secó tal como se describe en el ejemplo 1L en un secador de flujo.

- 15 En la tabla 1 se han recopilado las condiciones de ensayo así como los valores del tamaño de grano D_{50} [mm], las densidades aparentes [kg/l] y las humedades residuales tras el secado y tras la centrifugación de los ejemplos 1A a 1K. En este sentido es:

V_1	volumen del recipiente H1 en % en volumen con respecto a V_2 (volumen del recipiente H2)
T_1	temperatura en el recipiente H1
T_2	temperatura en el recipiente H2
T_3	temperatura en el recipiente H3
T_4	temperatura en el recipiente H4
T_5	temperatura en el recipiente H5
$t_1/t_2/t_3/t_4/t_5$	tiempos de permanencia promedio en los recipientes H1/H2/H3/H4/H5
F-I	solución de precipitación según el ejemplo 1A
F-II	solución de precipitación según el ejemplo 1F
F-III	solución de precipitación según el ejemplo 1I
F-IV	solución de precipitación según el ejemplo 1L
HR	humedad residual en % en peso
D_{50}	tamaño de grano D_{50} del copolímero de injerto B tras el secado en mm
SD	densidad aparente del copolímero de injerto B tras el secado en kg/l
a_z	aceleración centrípeta
g	aceleración de gravedad promedio
t_z	duración de la centrifugación
n.e.	no existente
n.d.	no determinable

- 20 De la tabla 1 se vuelve evidente que el ejemplo 1A de acuerdo con la invención usando un primer recipiente de precipitación H1 con T_1 inferior a 80 °C en forma de un tubo de corriente con un volumen del 2 % del volumen del siguiente recipiente H2 (es decir $V_1 = 0,02 * V_2$) presenta una humedad residual significativamente más baja tras la centrifugación en comparación con el ejemplo 1B sin recipiente H1.

- 25 Aunque el ejemplo 1B no de acuerdo con la invención se centrifugó con número de revoluciones más alto y tiempo de centrifugación más largo que el ejemplo 1A, muestra el copolímero de injerto 1A precipitado de acuerdo con la invención una humedad residual claramente más baja.

- 30 Una humedad residual especialmente baja tras la centrifugación se obtiene cuando la temperatura T_1 en el recipiente de precipitación H1 aumenta y la temperatura T_2 en el segundo recipiente de precipitación H2 disminuye, véanse los ejemplos 1C a 1E. Una temperatura T_1 en el primer recipiente superior a 90 °C (ejemplo 1G) resultó desfavorable.

- 35 El ejemplo 1F en comparación con el ejemplo 1A muestra que puede usarse ácido acético en la solución de precipitación con resultado comparativamente bueno como ácido sulfúrico. Sin embargo es más ventajoso usar en lugar de ácido acético ácido sulfúrico durante la precipitación, dado que este último con igual idoneidad origina un valor de TOC claramente bajo en el agua residual.

- 40 Si el volumen V_1 del primer recipiente H1 se selecciona igual de grande que el volumen V_2 del siguiente recipiente H2 (ejemplo 1H), se obtienen resultados desfavorables o bien no puede realizarse la precipitación.

De la tabla 1 se vuelve evidente además que los ejemplos de acuerdo con la invención 1J y 1K (precipitación de copolímero de injerto B-III) tienen una humedad residual más baja tras la centrifugación y con ello una mejor capacidad de deshidratación que el ejemplo 1I comparable, no de acuerdo con la invención.

- 45 De la tabla 1 se vuelve evidente además que el ejemplo de acuerdo con la invención 1L (precipitación de copolímero de injerto B-I-a/B-I-b) presenta una humedad residual más baja tras la centrifugación y con ello una mejor capacidad de deshidratación que el ejemplo 1M comparable, no de acuerdo con la invención.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos 1A a 1F:

Ejemplo	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Unidad	De acuerdo con la invención	Comparación	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
V ₁	2	n.e.	2	2	2	2
T ₁	45-50	n.e.	50-55	50-55	50-55	45-50
T ₂	94	94	86	78	70	94
T ₃	92	92	94	94	94	92
T ₄	70	70	70	70	70	70
t ₁	30	n.e.	30	30	30	30
t ₂ /t ₃ /t ₄	21	21	21	21	21	21
Copolímero de injerto	B-I-a/B-II	B-I-a/B-II	B-I-a/B-II	B-I-a/B-II	B-I-a/B-II	B-I-a/B-II
Solución de precipitación	F-I	F-I	F-I	F-I	F-I	F-I
az	511	581	511	511	511	581
t _z	26	67	26	26	26	33
HR (tras centrifugación)	21,1	27,1	20,4	19,8	19,2	21,0
D ₅₀	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
SD	0,42	0,40	0,43	0,43	0,44	0,42
HR (tras secado)	0,95	0,87	0,75	0,82	0,66	0,8

ES 2 860 198 T3

Tabla 1 - continuación: Resumen de los resultados de los ejemplos 1G a 1K

	Ejemplo	1G	1H	1I	1J	1K	1L	1M
	Unidad	Comparación	Comparación	Comparación	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	Comparación
V ₁	[% con respecto a V2]	2	100	n.e.	0,8	0,8	2	n.e.
T ₁	[°C]	94	50	n.e.	50	60	45-50	n.e.
T ₂	[°C]	94	94	70	70	70	94	94
T ₃	[°C]	92	92	81	81	81	92	92
T ₄	[°C]	70	70	82	82	82	70	70
T ₅	[°C]	n.e.	n.e.	70	70	70	n.e.	n.e.
t ₁	[s]	30	21	n.e.	9	9	30	30
t ₂ /t ₃ /t ₄	[min]	21	21	15	15	15	21	21
Copolímero de injerto		B-I-a/B-II	B-I-a/B-II	B-III	B-III	B-III	B-I-a/B-I-b	B-I-a/B-I-b
Solución de precipitación		F-I	F-I	F-III	F-III	F-III	F-IV	F-IV
a _z	[g]	511	n.d.	707	707	707	378	567
t _z	[s]	26	n.d.	46	46	46	32	85
HR (tras centrifugación)	[% en peso]	21,0	n.d.	31,4	20,1	20,3	22,6	27,5
D ₅₀	[mm]	0,8	n.d.	0,35	0,32	0,33	0,4	0,4
SD	[kg/l]	0,43	n.d.	0,37	0,41	0,40	0,37	0,29
HR (tras secado)	[% en peso]	n.d.	n.d.	0,92	0,88	0,87	0,9	0,9

Tabla 1 - continuación: Resumen de los resultados de los ejemplos 1G a 1K:

Ejemplo	1G	1H	1I	1J	1K	1L	1M
Unidad	Comparación	Comparación	Comparación	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	Comparación
V ₁	% con respecto a V ₂ 2	100	n.e.	0,8	0,8	2	n.e.
T ₁	[°C] 94	50	n.e.	50	60	45-50	n.e.
T ₂	[°C] 94	94	70	70	70	94	94
T ₃	[°C] 92	92	81	81	81	92	92
T ₄	[°C] 70	70	82	82	82	70	70
T ₅	[°C] n.e.	n.e.	70	70	70	n.e.	n.e.
t ₁	[s] 30	21	n.e.	9	9	30	30
t ₂ /t ₃ /t ₄	[min] 21	21	15	15	15	21	21
Copolímero de injerto	B-I-a/ B-II	B-I-a/ B-II	B-III	B-III	B-III	B-I-a/ B-I-b	B-I-a/ B-I-b
Solución de precipitación	F-I	F-I	F-III	F-III	F-III	F-IV	F-IV
az	511	n.d.	707	707	707	378	567
t _z	[s] 26	n.d.	46	46	46	32	85
HR (tras centrifugación)	% en peso 21,0	n.d.	31,4	20,1	20,3	22,6	27,5
D ₅₀	[mm] 0,8	n.d.	0,35	0,32	0,33	0,4	0,4
SD	[kg/l] 0,43	n.d.	0,37	0,41	0,40	0,37	0,29
HR (tras secado)	% en peso n.d.	n.d.	0,92	0,88	0,87	0,9	0,9

Ejemplo 2: Preparación de masas moldeables y cuerpos moldeados de ABS

2.1 Copolímero termoplástico A

- 5 Como copolímero termoplástico A se usó un copolímero estadístico de estireno/acrilonitrilo A-IV (relación en peso de estireno : acrilonitrilo de 73 : 27) con una masa molar promediada en peso M_w de 106.000 g/mol y una masa molar promediada en número M_n de 15.000 g/mol.

- 10 El copolímero termoplástico A-IV se obtiene mediante polimerización en solución por radicales con iniciación peroxidica. El copolímero termoplástico A-IV presentaba un contenido en oligómeros con una masa molar inferior a 1000 g/mol del 1,0 % en peso. Las masas molares M_w y M_n y el contenido en oligómeros se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano como disolvente y poliestireno para la calibración. La determinación de la proporción de oligómeros en copolímeros de estireno/acrilonitrilo estadísticos se ha descrito además en K. Kirchner, H. Schlapkohl, Makromol. Chem. 177 (1976) 2031-2042, "The Formation of Oligomers in the Thermal Copolymerisation of the Styrene/Acrylonitrile-System".
- 15

2.2. Policarbonato lineal K2

- 20 Como componente K2 se usó un policarbonato lineal a base de bisfenol-A con una masa molar promediada en peso M_w de 27.500 (determinada mediante cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno a 25 °C).

2.3 Masas moldeables termoplásticas 2A a 2F y 2I a 2K

- 25 El copolímero de injerto B secado de los ejemplos 1A a 1F así como 1I a 1K y el copolímero termoplástico A-IV se mezclaron en proporciones de acuerdo con la tabla 2 (indicaciones en % en peso) junto con 2,0 partes en peso de etilen-bisestearilamida, 0,3 partes en peso de estearato de magnesio y 0,15 partes en peso de un polidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 centiStokes en una prensa extrusora ZSK 25 (Hersteller Coperion) a de 200 a 250 °C y se procesaron tras la granulación para dar cuerpos moldeados.

- 30 Se obtuvieron las masas moldeables 2A a 2F y 2I a 2K y cuerpos moldeados fabricados a partir de esto. Los cuerpos moldeados se corresponden con las indicaciones de las normas de prueba. Se determinaron las siguientes propiedades de las masas moldeables o bien de los cuerpos moldeados:

- 35
- resistencia al choque en probeta entallada a temperatura ambiente (TA ac) y a -20 °C (ac -20 °C) según la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m²)
 - capacidad de flujo termoplástica (MVR (220/10) a 220 °C y 10 kg de carga según la norma ISO 1133, unidad: cm³/10 min)
 - brillo a 20° según la norma DIN 67530
 - índice de amarilleamiento según el procedimiento ASTM E313-96

- 40 Los resultados de prueba están resumidos en la tabla 2. Con los resultados de prueba se vuelve evidente que las masas moldeables 2A a 2E y 2I a 2K tienen propiedades mecánicas y ópticas comparables. Las masas moldeables de acuerdo con la invención 2A, 2C a 2E así como 2J y 2K pueden prepararse sin embargo de manera más económica, dado que los correspondientes copolímeros de injerto presentan una buena capacidad de deshidratación y una humedad residual más baja tras la centrifugación.
- 45

Tabla 2: Composición y datos de prueba de las masas moldeables 2A a 2F

Masas moldeables	2A	2B	2C	2D	2E	2F
	De acuerdo con la invención	Comparación	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
Composición						
Copolímero de injerto 1A	34,2	-	-	-	-	-
Copolímero de injerto 1B	-	34,2	-	-	-	-
Copolímero de injerto 1C	-	-	34,2	-	-	-
Copolímero de injerto 1D	-	-	-	34,2	-	-
Copolímero de injerto 1E	-	-	-	-	34,2	-
Copolímero de injerto 1F	-	-	-	-	-	34,2
Copolímero A-IV	63,4	63,4	63,4	63,4	63,4	63,4
Etilenbiseestearilamida	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Estearato de magnesio	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Polidimetilsiloxano	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resultados de medición						
Resistencia al choque en la probeta entallada a temperatura ambiente (TA ac)	21,2	21,0	21,3	21,1	21,0	21,1
Resistencia al choque en la probeta entallada a -20 °C (ac -20 °C)	15,3	15,2	15,3	15,2	15,2	15,2
MVR (220/10)	31,1	29,3	29,5	30,9	32,0	30,6
Brillo a 20°	88,9	88,4	88,3	88,7	89,1	88,7
Índice de amarilleamiento	33,5	33,7	33,9	33,5	33,5	33,6

Tabla 2 continuación: Composición y datos de prueba de las masas moldeables 2I a 2K

Masas moldeables		2I	2J	2K
		no de acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención	De acuerdo con la invención
Composición				
Copolímero de injerto 1I	[% en peso]	27,3	-	-
Copolímero de injerto 1J	[% en peso]	-	27,3	-
Copolímero de injerto 1K	[% en peso]	-	-	27,3
Copolímero A-IV	[% en peso]	70,3	70,3	70,3
Etilenbisestearilamida	[% en peso]	2,0	2,0	2,0
Estearato de magnesio	[% en peso]	0,3	0,3	0,3
Polidimetilsiloxano	[% en peso]	0,1	0,1	0,1
Resultados de medición				
Resistencia al choque en la probeta entallada a temperatura ambiente (TA ac)	[kJ/m ²]	21,4	21,3	21,4
Resistencia al choque en la probeta entallada a -20 °C (ac -20 °C)	[kJ/m ²]	15,9	15,8	15,8
MVR (220/10)	[cm ³ /10 min]	34,8	35,0	34,8
Brillo a 20°		94,2	94,5	94,2
Índice de amarilleamiento		38,5	38,2	39,0

2.4 Masas moldeables termoplásticas 2L y 2M

- 5 Los copolímeros de injerto B secados de los ejemplos 1L y 1M y el copolímero termoplástico A-IV se mezclaron en proporciones de acuerdo con la tabla 3 junto con 43 partes en peso de policarbonato lineal K2; 0,75 partes en peso de tetraestearato de pentaeritritol; 0,12 partes en peso de Irganox B900; 0,10 partes en peso de Irganox 1076 y 0,02 partes en peso de ácido cítrico en una prensa extrusora ZSK 25 (fabricante Coperion) a 260 °C y se procesaron tras la granulación para dar cuerpos moldeados. Se obtuvieron las masas moldeables 2L y 2M y cuerpos moldeados fabricados a partir de esto. La configuración de los cuerpos moldeados se corresponde con las especificaciones de la respectiva prueba.

Se determinaron las siguientes propiedades de las masas moldeables o bien de los cuerpos moldeados:

- 15 - resistencia al choque en probeta entallada a temperatura ambiente (TA ac) y a -20 °C (ac -20 °C) según la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m²)
- capacidad de flujo termoplástica (MVR (260/5) a 260 °C y 5 kg de carga según la norma ISO 1133, unidad: cm³/10 min)
- temperatura de ablandamiento Vicat B/120 según la norma DIN EN ISO 306
- 20 - dureza a la indentación de bola (Hc) [N/mm²] EN ISO 2039-1 (peso de ensayo 358 N, duración 30 s),
- estabilidad de procesamiento: Como medida para la estabilidad de procesamiento de las masas moldeables preparadas sirve la modificación (en porcentaje) de MVR medida según la norma ISO 1133 a 260 °C para composiciones de policarbonato/ABS no ignífugas con una carga de punzón de 5 kg con un tiempo de permanencia de 15 minutos de la masa fundida con exclusión de aire a una temperatura de 300 °C. La magnitud resultante ΔMVR(proc.) se calcula mediante la

$$\text{fórmula: } \Delta\text{MVR}(\text{proc.}) = \left[\frac{\text{MVR tras almacenamiento de masa fundida} - \text{MVR antes del almacenamiento}}{\text{MVR antes del almacenamiento}} \right] * 100 \%$$

- 30 Los resultados de prueba están resumidos en la tabla 3.

Las masas moldeables 2L y 2M presentan propiedades mecánicas comparables. Sin embargo puede prepararse de manera más económica la masa moldeable de acuerdo con la invención 2L debido a la mejor capacidad de deshidratación y la humedad residual más baja del copolímero de injerto 1L tras la centrifugación.

35

Tabla 3: Composición y datos de prueba de las masas moldeables 2L y 2M

Masas moldeables		2L	2M
		Invencción	Comparación
Composición			
Copolímero de injerto 1L	[Partes en peso]	25,25	-
Copolímero de injerto 1M	[Partes en peso]	-	25,25
Copolímero A-IV	[Partes en peso]	31,19	31,19
Policarbonato lineal K2	[Partes en peso]	42,58	42,58
Tetraestearato de pentaeritritol	[Partes en peso]	0,74	0,74
Irganox B900	[Partes en peso]	0,12	0,12
Irganox 1076	[Partes en peso]	0,10	0,10
Ácido cítrico	[Partes en peso]	0,02	0,02
Resultados de medición			
Resistencia al choque en la probeta entallada a temperatura ambiente (TA ac)	[kJ/m ²]	43,1	43,1
Resistencia al choque en la probeta entallada a -20 °C (ac -30 °C)	[kJ/m ²]	40,1	40,1
MVR (260/10)	[cm ³ /10 min]	9,0	15,0
Vicat B/120	[°C]	107,4	107,2
Dureza a la indentación de bola (Hc)	[N/mm ²]	91,7	94,0
ΔMVR(proc.)	[%]	165	283

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición de copolímero de injerto que contiene:

5 B: del 90 al 100 % en peso al menos de un copolímero de injerto B, que contiene:

B1: del 40 al 85 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de:

10 B11: del 50 al 100 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de butadieno,
B12: del 0 al 50 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de otro monómero B12 seleccionado de estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, cloropreno, alquil C₁-C₄-estireno, (met)acrilato de alquilo C₁-C₈, di(met)acrilato de alquilenglicol y divinilbenceno;

15 dando como resultado la suma de B11 + B12 justamente el 100 % en peso; y
B2: del 15 al 60 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

20 B21 del 50 al 95 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C₁-C₈;

B22 del 5 al 50 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B22, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados;

25 dando como resultado la suma total de base de injerto B1 y envoltura de injerto B2 justamente el 100 % en peso; y K1: del 0 al 10 % en peso al menos de otro componente K1,

que comprende las etapas:

30 a) preparar el copolímero de injerto B que comprende la polimerización en emulsión de la envoltura de injerto B2 en presencia de la al menos una base de injerto B1, obteniéndose el copolímero de injerto B en forma de un látex L;

35 b) precipitar el látex L del al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización en emulsión mediante adición al menos de una solución de precipitación F, que contiene al menos una sal y/o al menos un ácido, mezclándose una parte del látex L1 y una solución de precipitación F1 en un primer recipiente H1 a una temperatura T₁ en el intervalo de 30 a 80 °C, y llevándose la mezcla del látex L1 y solución de precipitación F1 a al menos dos recipientes H2 y H3 adicionales con temperaturas T₂ y T₃ en el intervalo de 60 a 130 °C, añadiéndose opcionalmente otras partes del látex L2 y/o L3 y opcionalmente otras soluciones de precipitación F2 y/o F3,
40 siendo el volumen V₁ del primer recipiente H1 inferior o igual al 30 % del volumen V₂ del segundo recipiente H2;

c) deshidratar mecánicamente el copolímero de injerto B precipitado de la etapa b), obteniéndose un suero S separado y un copolímero de injerto B, presentando el copolímero de injerto B una humedad residual inferior o igual al 25 % en peso;

45 d) opcionalmente secar el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el procedimiento comprende la etapa:

50 d) secar el copolímero de injerto B deshidratado de la etapa c), obteniéndose un polvo de copolímero de injerto, que presenta una humedad residual inferior o igual al 5 % en peso.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el volumen V₁ del primer recipiente H1 asciende a del 0,1 al 10 % del volumen V₂ del segundo recipiente H2.

55 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el primer recipiente H1 representa un tubo de flujo.

60 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la temperatura T₂ en el recipiente H2 es al menos 10 °C más alta que la temperatura T₁ en el recipiente H1.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la temperatura T₂ en el recipiente H2 es al menos 10 °C más baja que la temperatura T₃ en el recipiente H3.

65 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la temperatura T₁ en el recipiente H1 se encuentra en el intervalo de 40 a 60 °C, la temperatura T₂ en el recipiente H2 se encuentra en el

intervalo de 61 a 84 °C y la temperatura T_3 en el recipiente H3 se encuentra en el intervalo de 85 a 100 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la solución de precipitación F contiene al menos una sal seleccionada de sulfato de magnesio, cloruro de calcio, y cloruro de sodio y/o al menos un ácido inorgánico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la solución de precipitación F contiene una parte S_R del suero S separado en la etapa c).
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia promedio t_1 de la mezcla de látex L y solución de precipitación F en el recipiente H1 se encuentra en el intervalo de 1 a 1.000 segundos.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el tiempo de permanencia promedio de la mezcla de látex L y solución de precipitación F en los recipientes H2 y H3 se encuentra en cada caso en el intervalo de 5 a 60 min.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el copolímero de injerto B representa una mezcla de al menos dos copolímeros de injerto B-I y B-II, donde el copolímero de injerto B-I se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto B1-A, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 230 a 330 nm, y una base de injerto B1-B, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 340 a 480 nm; y el copolímero de injerto B-II se obtiene mediante polimerización en emulsión de una mezcla de los monómeros B21 y B22 en presencia de una base de injerto B1-C, que presenta un diámetro de partícula promedio D_{50} en el intervalo de 10 a 220 nm; donde en la etapa b) se usa la mezcla de los copolímeros de injerto B-I y B-II como látex L y se precipita mediante adición de la al menos una solución de precipitación F.
13. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica que contiene:
- A: del 5 al 95 % en peso al menos de un copolímero termoplástico A preparado a partir de:
- A1: del 50 al 95 % en peso, con respecto al copolímero A, al menos de un monómero A1, seleccionado de estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C_1-C_8 , y
- A2: del 5 al 50 % en peso, con respecto al copolímero A, al menos de un monómero A2, seleccionado de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados,
- B: del 5 al 95 % en peso al menos de una composición de copolímero de injerto preparada según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12, y
- K2: del 0 al 90 % en peso al menos de otro componente K2,
- que comprende las etapas
- a) a c) y opcionalmente d) tal como se describen en una de las reivindicaciones 1 a 12 así como
- e) mezclar el al menos un copolímero termoplástico A, el al menos un polvo de copolímero de injerto B y opcionalmente el al menos otro componente K2.
14. Procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el copolímero termoplástico A se ha preparado a partir de:
- A1: del 50 al 95 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A1, seleccionado de estireno, α -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de α -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C_1-C_8 ,
- A2: del 5 al 50 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A2, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados.
15. Procedimiento para la producción de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** el mezclado del copolímero termoplástico A, de la composición de copolímero de injerto y opcionalmente del (de los) otro(s) componente(s) K2 en la etapa e) se realiza en una prensa extrusora a una temperatura en el intervalo de 200 a 300 °C.

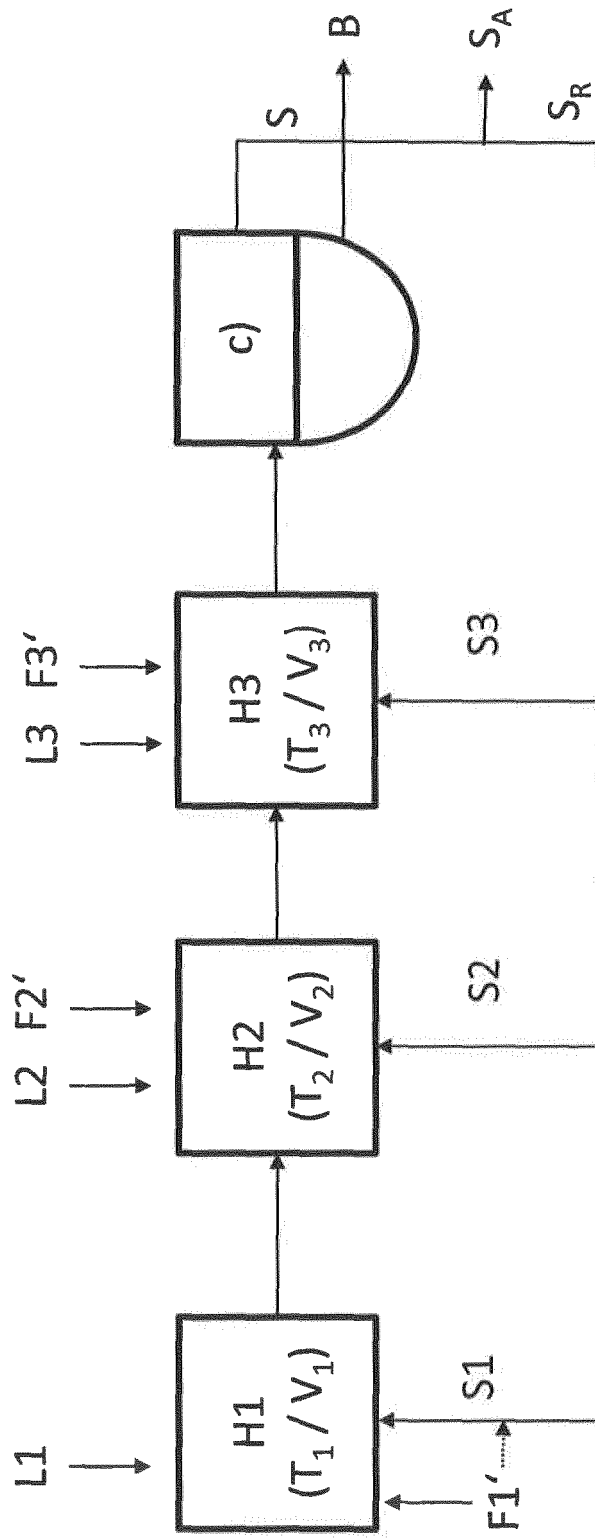


Fig. 1