

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 825**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/00** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2017** **PCT/EP2017/074168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018** **WO18060111**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2017** **E 17772050 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020** **EP 3519451**

54 Título: **Procedimiento mejorado para la preparación de plásticos de ASA**

30 Prioridad:

**27.09.2016 EP 16190740**

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

**08.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, WOLFGANG;**  
**JANSEN, ULRICH y**  
**SCHULZ, TOBIAS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 817 825 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 plásticos de ASA

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas a base de copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) con propiedades de superficie mejoradas, en particular un  
estabilidad mejorada de la calidad de superficie en caso de un almacenamiento en entorno húmedo-caliente.  
Además, las masas moldeables preparadas de acuerdo con la invención presentan en particular un contenido  
10 reducido en monómeros residuales. Además, la invención se refiere al uso de un secador de lecho fluidizado y/o de  
un secador de flujo en la preparación de masas moldeables ASA termoplásticas para la mejora de la calidad de  
superficie. Además, la invención se refiere al uso de un secador de lecho fluidizado y/o de un secador de flujo en la  
preparación de masas moldeables ASA termoplásticas para la reducción del contenido en monómeros residuales.  
Igualmente, el objeto de la invención son masas moldeables de ASA, que pueden prepararse por medio del  
procedimiento de acuerdo con la invención, así como piezas moldeadas (por ejemplo cuerpos moldeados, láminas y  
15 revestimientos) fabricados a partir de las masas moldeables termoplásticas.

Se conoce modificar copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de metilestireno-acrilonitrilo (por  
ejemplo copolímeros de alfa-metilestireno-acrilonitrilo, AMSAN) mediante incorporación de cauchos de injerto, por  
ejemplo cauchos de poliácido reticulados, con respecto a una mejor resistencia al choque. Tales copolímeros de  
20 acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) se usan desde hace muchos años en grandes cantidades como masas  
moldeables termoplásticas para la fabricación de piezas moldeadas de todo tipo. 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 injerto y/o mediante mezclado  
posterior de un caucho de injerto (látex de injerto) con una matriz de estireno-acrilonitrilo polimérica preparada por  
25 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. Ejemplos de copolímeros ASA que pueden obtenerse  
comercialmente son productos de la serie Luran® S (de Ineos Styrolution, Frankfurt). También combinaciones de  
ASA y policarbonato (ASA/PC) pueden obtenerse por ejemplo con el nombre Luran® SC (Ineos Styrolution).  
Combinaciones de ASA y poliamida (ASA/PA) pueden obtenerse por ejemplo con el nombre Terblend® S (Ineos  
30 Styrolution).

Es habitual ajustar de manera dirigida el tamaño de partícula promedio del caucho de injerto, dado que el tamaño de  
las partículas de caucho tiene una influencia esencial sobre las propiedades físicas de la masa moldeable  
termoplástica posterior.

35 Esto se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2015/078751. Con frecuencia se precipita el copolímero de  
injerto (caucho de injerto) tras la polimerización de injerto mediante adición de una solución de sal y/o de ácido como  
agente de coagulación, se lava y se seca. En el documento EP-A 0 734 825 se describe la deshidratación y el  
secado de copolímeros de injerto de ASA en una prensa extrusora.

40 Además de las propiedades mecánicas ventajosas de masas moldeables de ASA, tal como alta tenacidad  
(resistencia al choque, resistencia al choque en probeta entallada), alta elasticidad (módulo E), buena procesabilidad  
(capacidad de flujo termoplástica, en particular un índice de flujo en fundido adecuado, MVR) y alta estabilidad frente  
al termomoldeo, son especialmente importantes en particular las propiedades de superficie, tal como brillo, lisura,  
45 homogeneidad, aspecto uniforme. Las masas moldeables de ASA, o bien las piezas moldeadas fabricadas a partir  
de éstas, deben presentar en particular una alta homogeneidad de superficie, es decir una superficie sin  
alteraciones, tal como concavidades, grietas o inclusiones de sal. Es muy esencial para determinados campos de  
uso en este contexto la conservación de la homogeneidad de superficie en condiciones ambiente húmedo-calientes.  
Un entorno húmedo-caliente lo designan en general condiciones que comprenden una temperatura y una humedad  
50 del aire que se encuentran por encima de los valores habituales de 15 a 25 °C y del 30 al 60 % de humedad del aire  
relativa. Además pueden comprender las condiciones ambiente húmedo-calientes en particular el contacto directo de  
la respectiva superficie con agua líquida, por ejemplo agua de condensación.

Las inclusiones de sal existentes de manera condicionada por la producción en la masa moldeable de ASA, o bien  
55 en la pieza moldeada fabricada a partir de ésta, provocan con frecuencia un empeoramiento de la calidad de  
superficie, lo que se manifiesta en particular tras la extrusión de la masa moldeable. Además, las inclusiones de sal  
en condiciones ambiente húmedo-calientes absorben humedad, aumentan y dado el caso se disuelven. En este  
sentido se producen defectos en la superficie (motas), tal como manchas blancas, concavidades (cavidades) y/o  
grietas, lo que conduce a un empeoramiento de la calidad de superficie, en particular de la homogeneidad de  
60 superficie.

Las masas moldeables de ASA descritas en el estado de la técnica si bien presentan buenas propiedades  
mecánicas y una buena procesabilidad, sin embargo se empeora normalmente la homogeneidad de superficie de las  
masas moldeables en condiciones ambiente húmedo-calientes.

65 Las inclusiones de sal en masas moldeables de ASA resultan por regla general de sales y ácidos, que se usan en la

preparación de las masas moldeables de ASA, en particular de las sales y ácidos, que se usan en la precipitación del copolímero de injerto como agente de coagulación, por ejemplo sales alcalinas, alcalinotérreas o de aluminio, con frecuencia cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos, acetatos, formiatos, aluminatos y/o carbonatos. La separación de esta carga de sal en etapas de lavado y de limpieza conectadas posteriormente es con frecuencia costosa y solo es posible con alto gasto de energía y/o de agua.

Otra posibilidad de evitar la formación desventajosa de alteraciones de superficie (motas) consiste en extruir de nuevo la masa moldeable tras el almacenamiento húmedo-caliente, lo que representa un alto gasto técnico adicional.

En los documentos EP-A 1567596, WO 2013/160029 y WO 2013/160249 se han descrito composiciones de polímero que contienen caucho y procedimientos para su preparación, donde deben obtenerse, mediante la elección de las condiciones de precipitación del caucho, composiciones con una superficie mejorada tras almacenamiento en condiciones húmedo-calientes.

El documento WO 2014/122179 (D1) describe un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero con propiedades de superficie mejoradas, donde las composiciones de polímero comprenden al menos un copolímero de injerto preparado mediante polimerización por emulsión. El procedimiento de acuerdo con el documento WO 2014/122179 comprende el almacenamiento de un granulado que contiene el polímero de injerto preparado mediante polimerización por emulsión en agua en una pila de inmersión, silo o mezcladora durante al menos 24 h. El procedimiento descrito debe facilitar masas moldeables termoplásticas que presentan una reducción de las alteraciones de superficie tras almacenamiento húmedo-caliente mediante inclusiones de sal condicionadas por la preparación.

Además es deseable obtener masas moldeables de ASA con un contenido lo más bajo posible de monómeros residuales, en particular de acrilonitrilo y/o estireno. En el estado de la técnica se han descrito distintos procedimientos, mediante los cuales debe reducirse el contenido en monómeros en el polímero. El documento DE-A 10 2007 029 010 describe un procedimiento para la preparación de mezcla de dos polímeros, por ejemplo ABS y PC, usando una prensa extrusora con zonas de desgasificación, donde se usa un agente arrastrador inerte. El documento DE-A 38 40 293 describe un procedimiento para la separación de compuestos de bajo peso molecular de polímeros, donde se mezcla un gas de extracción inerte en una prensa extrusora con el polímero. El documento WO 2010/094416 se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de polímero, por ejemplo combinaciones de PC/ABS, con una proporción reducida de compuestos volátiles, donde los polímeros que presentan una cierta proporción de agua, se funden en una prensa extrusora con zona de desgasificación especial. El documento EP A 1415693 describe un procedimiento, en el que se extruye una mezcla de polímero, monómeros residuales, oligómeros y disolventes por varias boquillas en un recipiente de desgasificación.

Es desventajoso que los procedimientos descritos en el estado de la técnica para la reducción del contenido en monómeros residuales requieran con frecuencia un alto gasto en cuanto a aparatos, el uso de un gas de extracción y la nueva fusión del polímero tras la preparación.

Existe una gran necesidad de facilitar un procedimiento de preparación sencillo y económico para masas moldeables de ASA, donde las masas moldeables obtenidas, además de las propiedades mecánicas buenas conocidas, presenten una calidad de superficie mejorada, preferentemente una estabilidad mejorada de la homogeneidad de superficie frente a un entorno húmedo-caliente. Además debe reducirse el contenido en monómeros residuales en el copolímero de injerto de ASA y con ello en la masas moldeables de ASA, sin que sea necesaria una etapa de extrusión adicional costosa en cuanto a aparatos. En particular debe reducirse el contenido total en monómeros residuales en el copolímero de injerto de ASA hasta un valor por debajo de 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto de ASA seco.

Se encontró sorprendentemente que se obtienen masas moldeables de ASA especialmente ventajosas cuando se realiza el secado del copolímero de injerto de ASA (caucho de injerto), en particular tras la precipitación, en un secador de lecho fluidizado (también denominado secador de lecho turbulento) o un secador de flujo (también denominado secador rápido) o con una combinación de un secador de lecho fluidizado y de un secador de flujo. Se encontró en particular que un secado rápido y uniforme - tal como puede conseguirse en un secador de lecho fluidizado o secador de flujo a temperaturas y tiempos de permanencia adecuados - repercute ventajosamente sobre la calidad de superficie de las masas moldeables de ASA o bien piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse sorprendentemente en particular masas moldeables de ASA con a ser posible pocas y/o a ser posible pequeñas inclusiones de sal de manera sencilla.

Se encontró además sorprendentemente que mediante el secado descrito del copolímero de injerto puede reducirse claramente el contenido en monómeros residuales, en particular el contenido en acrilonitrilo y/o estireno. Las masas moldeables de ASA preparadas por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan, por tanto, por un contenido muy bajo en monómeros residuales, sin que sea necesaria una etapa adicional de extrusión y desgasificación. En particular pueden obtenerse copolímeros de injerto de ASA con un contenido total en monómeros residuales inferior a 200 ppm, en particular inferior a 100 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto de ASA.

Se encontró en particular que el contenido en monómero residual puede reducirse claramente cuando el copolímero de injerto (látex de injerto) tras la obtención de un contenido en agua del 2 % en peso, en particular tras la obtención de un contenido en agua del 1 % en peso, se seca posteriormente durante de 5 a 30 min. En particular no se influyen desventajosamente según esto en las demás propiedades, por ejemplo propiedades mecánicas, de las masas moldeables de ASA.

Los secadores de lecho fluidizado son aparatos que se hacen funcionar de manera discontinua o continua, en particular de manera continua. Los secadores de lecho fluidizado se describen por ejemplo en Krischer/Kröll, Trocknungstechnik (segundo volumen, Trockner und Trocknungsverfahren, Springer-Verlag, 1959, pág. 275-282). Se conoce además usar secadores de lecho fluidizado que presentan uno o varios intercambiadores de calor integrados en el lecho fluidizado. Mediante el uso de intercambiadores de calor puede introducirse en particular la energía de secado necesaria en el lecho fluidizado. Tales secadores de lecho fluidizado se han descrito por ejemplo en D. Gehrmann, *et al.*, Trocknungstechnik in der Lebensmittelindustrie (Behr's Verlag GmbH & Co.KG, 1ª edición 2009, párrafo 2.5.3 Statische Wirbelschichttrockner, páginas 143-145).

Los secadores de flujo o rápidos son aparatos que se hacen funcionar en particular de manera continua. Éstos se han descrito por ejemplo en Krischer/Kröll, Trocknungstechnik (segundo volumen, Trockner und Trocknungsverfahren von K. Kröll, Springer-Verlag, 1959, pág. 282 y siguientes). La publicación Yongchun Z. *et al.* ("Explosion Risk Management of ABS Powder Processes", Proceedings of the 8th International Conference on Measurement and Control of Granular Materials (MCGM), 2009) describe los problemas técnicos de seguridad durante el secado de ABS en secadores de lecho fluidizado.

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de una masa moldeable termoplástica que contiene (o que está constituida por):

A: del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 90 % en peso, en particular preferentemente del 50 al 90 % en peso, al menos de un copolímero termoplástico A preparado a partir de:

A1: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 85 % en peso, con respecto al copolímero A, de un monómero A1, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (preferentemente (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> por ejemplo metacrilato de metilo o metacrilato de etilo),

A2: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 40 % 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, acrilamida, vinilmetiléter, 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),

B: del 5 al 70 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 50 % en peso, al menos de un copolímero de injerto B, que contiene:

B1: del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 55 al 65 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, que se obtiene mediante polimerización por emulsión de:

B11: del 70 al 99,9 % en peso, preferentemente del 87 al 99,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferentemente acrilato de n-butilo, como monómero B11;

B12: del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, en particular preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un monómero reticulador polifuncional B12; preferentemente seleccionado de (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA);

B13: del 0 al 29,5 % 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 B13 seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, metacrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter;

dando como resultado la suma de B11 + B12 + B13 justamente el 100 % en peso; y

B2: del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21: del 50 al 100 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 65 al 80 % en peso, en particular preferentemente del 75 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo); y

B22: del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, en particular preferentemente 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidas N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida);

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

C: del 0 al 90 % en peso, preferentemente del 0 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 35 % en peso, con frecuencia del 0,1 al 5 % en peso al menos de otro componente polimérico C, y

K: 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 K seleccionado de aditivos y coadyuvantes,

que comprende las etapas:

a) precipitar al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización por emulsión mediante adición de una solución de precipitación que contiene al menos una sal;

b) deshidratar de manera mecánica el copolímero de injerto B precipitado, preferentemente por medio de centrifugación y/o filtración, obteniéndose un copolímero de injerto B con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso;

C) secar el copolímero de injerto B deshidratado usando un gas de secado, moviéndose el copolímero de injerto B en el gas de secado y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C;

d) mezclar el copolímero termoplástico A, el copolímero de injerto B secado, opcionalmente el (los) otro(s) componente(s) polimérico(s) C y opcionalmente el(los) otro(s) componente(s) K.

Las masas moldeables obtenidas por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan en particular por que tras el almacenamiento de la masa moldeable o bien de las piezas moldeadas fabricadas a partir de ésta en condiciones ambiente húmedo-calientes están presentes significativamente menos alteraciones de superficie o no están presentes en absoluto, que se originan en particular mediante inclusiones de sal (las denominadas motas de sal).

De manera especialmente preferente, las masas moldeables de ASA termoplásticas preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención o bien las piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas tras almacenamiento en condiciones ambiente húmedo-calientes presentan sobre una superficie de 150 cm<sup>2</sup> menos de 15, preferentemente menos de 10, de manera especialmente preferente menos de 5 alteraciones de superficie. Las otras propiedades de las masas moldeables de ASA obtenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención, tal como por ejemplo propiedades mecánicas, no se ven influidas desventajosamente.

El objeto de la invención es además el uso de un secador de lecho fluidizado (secador de lecho turbulento) y/o de un secador de flujo (secador rápido) en la preparación de una masa moldeable de ASA termoplástica, tal como se ha descrito anteriormente, para el secado del copolímero de injerto B descrito en más detalle a continuación para la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable de ASA termoplástica, o bien de la pieza moldeada fabricada a partir de ésta. En particular, el uso de acuerdo con la invención se refiere a la mejora de la calidad de superficie, no modificándose desventajosamente la superficie de la masa moldeable termoplástica, o bien de la pieza moldeada fabricada a partir de ésta, durante el almacenamiento en condiciones ambiente húmedo-calientes.

Por masas moldeables de ASA en el sentido de la presente invención ha de entenderse masas moldeables que contienen al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 70 % 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 ASA contiene exclusivamente el copolímero

termoplástico A y el copolímero de injerto B como componentes poliméricos. Las masas moldeables de ASA 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 otro componente polimérico C, en particular una resina termoplástica libre de caucho no constituida por monómeros de vinilo, por ejemplo un policondensado, preferentemente seleccionado de policarbonatos, poliestercarbonatos, poliésteres y poliamidas.

La expresión (met)acrilo, por ejemplo en la denominación ácido (met)acrílico o (met)acrilato de alquilo  $C_1-C_8$ , comprende en el sentido de la presente invención los correspondientes compuestos de acrilato y/o de metacrilato.

La presente invención se refiere además a masas moldeables termoplásticas, que pueden prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito a continuación, y a piezas moldeadas fabricadas a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención.

Copolímero termoplástico A

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

En una forma de realización preferente, en el caso del monómero A1 se trata de estireno o  $\alpha$ -metilestireno, en el caso del monómero A2 se trata de acrilonitrilo. En una forma de realización más preferente, en el caso del monómero A1 se trata de una mezcla de estireno y  $\alpha$ -metilestireno y en el caso del monómero A2 de acrilonitrilo. Preferentemente, la mezcla de monómeros A1 descrita contiene al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 50 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso, con respecto al monómero A1 total, de estireno.

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

del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 85 % en peso, con respecto al copolímero A, del monómero A1, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y  $\alpha$ -metilestireno, y

del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 40 % 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 con menos del o igual al 35 % en peso, con respecto al copolímero A total, de acrilonitrilo.

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). El copolímero termoplástico A presenta preferentemente un número de viscosidad (determinado de acuerdo con la norma DIN 53726) en el intervalo de 50 a 100 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente de 55 a 85 cm<sup>3</sup>/g.

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.

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

Copolímero de injerto B

De acuerdo con la invención, la masa moldeable contiene al menos un copolímero de injerto B, en particular un caucho de injerto ASA, que contiene del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 55 al 90 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, preferentemente de una a tres envolturas de injerto B2, dando como resultado la suma total de base de injerto B1 y envoltura(s) de injerto B2 justamente el 100 % en peso.

En una forma de realización preferente, el copolímero de injerto B contiene del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión de:

B21: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -

metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), preferentemente seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno con  $\alpha$ -metilestireno o metacrilato de metilo; y B22: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 30 % 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidas N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida), preferentemente seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

dando como resultado la suma de B21 + B22 justamente el 100 % en peso.

Preferentemente, el copolímero de injerto B está constituido por la base de injerto B1 tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente por un caucho de poli(acrilato de butilo) reticulado, y justamente por una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión de los monómeros B21 y B22 tal como se ha descrito, en particular de estireno y acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto B1 (envoltura de injerto B2 simple). Además, preferentemente, el copolímero de injerto B está constituido por la base de injerto B1 tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente por un caucho de poli(acrilato de butilo) reticulado, y dos envolturas de injerto B2' y B2'', donde B2' se obtiene mediante polimerización por emulsión del monómero B21 tal como se ha descrito, en particular de estireno, en presencia de la base de injerto B1 y donde la envoltura de injerto B2'' se obtiene mediante polimerización por emulsión posterior de los monómeros B21 y B22 tal como se ha descrito, en particular de estireno y acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto B1 injertada con B2' (envoltura de injerto B2 doble).

De manera especialmente preferente se obtiene la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización por emulsión de:

B11: preferentemente del 87 al 99,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en particular preferentemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, de manera especialmente preferente exclusivamente acrilato de n-butilo;

B12: del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un monómero reticulador polifuncional B12; preferentemente seleccionado de (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), en particular preferentemente (met)acrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA);

B13: del 0 al 29,9 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de otro monómero copolimerizable, monoetilénicamente insaturado B13, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, metacrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter;

dando como resultado la suma de B11 + B12 + B13 justamente el 100 % en peso.

Los monómeros B11 preferentes para la preparación de la base de injerto B1 son acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo con 1 a 8, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo. En particular preferentemente, el monómero B11 es acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, de manera especialmente preferente acrilato de n-butilo. Preferentemente se usan los acrilatos de alquilo mencionados como únicos monómeros B11.

Para obtener una reticulación de los monómeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> B11 y con ello una reticulación de la base de injerto B1, se realiza la polimerización en presencia del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de un monómero reticulador, polifuncional B12. En el caso del monómero B12 se trata en particular de uno o varios monómeros polifuncionales, que provocan la reticulación, que pueden copolimerizarse con los otros monómeros, en particular B11 y B13. Los monómeros reticuladores, polifuncionales B12 adecuados comprenden dos o más, preferentemente dos o tres, en particular preferentemente de manera precisa dos, dobles enlaces etilénicos, que preferentemente no están 1,3-conjugados. Ejemplos de monómeros reticuladores, polifuncionales B12 adecuados son (met)acrilato de alilo, divinilbenceno y éster dialílico de ácidos dicarboxílicos, tal como por ejemplo maleato de dialilo, fumarato de dialilo y ftalato de dialilo.

El éster de ácido acrílico de alcohol triclododecenílico (acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, DCPA), tal como se describe en el documento DE-A 1 260 135, representa igualmente un monómero reticulador, polifuncional B12 preferente.

En particular, el monómero reticulador, polifuncional B12 es al menos un monómero seleccionado de (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de

trialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), preferentemente seleccionado de (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), en particular preferentemente seleccionado de (met)acrilato de alilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA).

5 En una forma de realización preferentemente se usa como monómero B12 del 1 al 2,5 % en peso, preferentemente del 1,5 al 2,1 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA) solo o en mezcla con otro de los monómeros B12 mencionados anteriormente, en particular en mezcla con (met)acrilato de alilo.

10 Además puede contener la base de injerto B1 opcionalmente uno o varios monómeros copolimerizables, monoetilénicamente insaturados B13, distintos de B11 y B12. Por ejemplo pueden usarse monómeros B13 seleccionados de butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y vinilmetiléter.

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

B11: del 90 al 99,9 % en peso, preferentemente del 97 al 99,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferentemente acrilato de n-butilo,

20 B12: del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 2,5 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un monómero reticulador polifuncional B12; seleccionado de (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), en particular preferentemente (met)acrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA);

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

La base de injerto B1, que está constituida por los monómeros B11, B12 y opcionalmente B13, así como su preparación se conoce y se ha descrito en la bibliografía, por ejemplo en los documentos DE-A 28 26 925, DE-A 31 49 358 y DE-A 34 14 118.

La copolimerización por injerto para la preparación de la envoltura de injerto B2 (por ejemplo B2' y B2'') puede realizarse de manera conveniente en el mismo sistema que la polimerización por emulsión para la preparación de la base de injerto B1, a este respecto pueden añadirse otros aditivos, tal como emulsionante, sustancias tampón e iniciador. Los monómeros de la envoltura de injerto, en particular los monómeros B21 y B22, pueden añadirse a la mezcla de reacción en una vez, intermitentemente en varios pasos o preferentemente de forma continua durante la polimerización. Mediante la adición de los monómeros B21 y/o B22 en varios pasos se obtiene normalmente una estructura de múltiples capas de la envoltura de injerto B2.

40 Emulsionantes, sustancias tampón e iniciadores adecuados se describen en los documentos WO 2015/150223 y WO 2015/078751.

En una forma de realización preferente, el copolímero de injerto B (envoltura de injerto B2 simple) contiene:

45 B1: del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 55 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 58 al 65 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, tal como se ha descrito anteriormente;

50 B2: del 30 al 50 % en peso, preferentemente del 35 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 42 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

55 B21: del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), preferentemente seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno con  $\alpha$ -metilestireno o metacrilato de metilo; y

60 B22: del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 30 % 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidas N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida), preferentemente seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo;



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

En una forma de realización preferente, el copolímero de injerto B (envoltura de injerto doble de B2' y B2'') contiene:

B1: del 50 al 70 % en peso, preferentemente del 60 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, tal como se ha descrito anteriormente;

B2': del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 15 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2', que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21': el 100 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2', de un monómero B21', seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo); así como

B2'': del 20 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 al 30 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2'', que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de la base de injerto B1 injertada con B2' de:

B21'': del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 65 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 70 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2'', de un monómero B21'', seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de metacrilonitrilo, acrilamida, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), preferentemente seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno con  $\alpha$ -metilestireno o metacrilato de metilo; y

B22'': del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 30 % 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo maleimidas N-sustituidas, tal como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida).

Preferentemente, en el caso de los monómeros B21, B21' y B21'' se trata de estireno o mezclas de estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

Preferentemente, en el caso de los monómeros B22 y 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.

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

En una forma de realización preferente, el copolímero de injerto B (obtenido como látex de injerto) presenta un diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  en el intervalo de 50 a 1.000 nm, preferentemente de 90 a 700 nm. El diámetro de partícula de partículas de látex puede ajustarse normalmente mediante medidas adecuadas conocidas en la preparación. Esto se ha descrito entre otros en el documento DE-A 28 26 925.

Normalmente puede determinarse el diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  mediante medición en ultracentrifugadora (por ejemplo descrito en W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250, pág. 782 a 796, 1972) o con ayuda de la cromatografía hidrodinámica HDC (por ejemplo descrita en W. Wohlleben, H. Schuch, "Measurement of Particle Size Distribution of Polymer Latexes", 2010, editores: L. Gugliotta, J. Vega, pág. 130 - 153). El diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  indica el valor de la curva de distribución, en el que el 50 % en volumen de las partículas (por ejemplo del látex de poli(acrilato)) es menor y el otro 50 % en volumen es mayor que el diámetro  $d_{50}$ . De manera correspondiente indica, por ejemplo, el valor  $d_{90}$  el diámetro de partícula donde el 90 % en volumen de todas las partículas presentan un diámetro menor.

En una forma de realización preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la preparación de uno o al menos dos copolímeros de injerto B-I y B-II distintos, diferenciándose los copolímeros de injerto B-I y B-II mediante su diámetro de partícula promedio  $d_{50}$ .

En particular, el copolímero de injerto B contiene al menos uno de los copolímeros de injerto B-I y B-II, donde

el copolímero de injerto B-I presenta un diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  en el intervalo de 50 a 180 nm, preferentemente de 80 a 150 nm, de manera especialmente preferente de 90 a 100 nm (caucho de ASA de

partícula pequeña) y

el copolímero de injerto B-II presenta un diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  en el intervalo de 200 a 800 nm, preferentemente de 300 a 700 nm, de manera especialmente preferente de 400 a 600 nm (caucho de ASA de partícula grande).

Es deseable cuando el copolímero de injerto B-II (caucho de ASA de partícula grande) presenta una distribución de tamaño de partícula, siendo favorable cuando el cociente  $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$  es inferior a 0,3, preferentemente inferior a 0,2.

Los polímeros de (met)acrilato de alquilo  $C_1$ - $C_8$  reticulados de partícula grande adecuados como base de injerto B1-II pueden obtenerse según los procedimientos conocidos para la preparación de dispersiones de partícula grande, sin embargo de manera conveniente según el método de látex de siembra, tal como se ha descrito en el documento DE 1 911 882 para la preparación de polímeros de ASA. Según este método, normalmente un látex de acrilato reticulado de partícula pequeña (látex de siembra) con un diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  en el intervalo de 50 a 180 nm, preferentemente por debajo de 120 nm, que se ha obtenido mediante polimerización por emulsión de (met)acrilatos de alquilo  $C_1$ - $C_8$ , monómeros reticuladores así como dado el caso otros co-monómeros, mediante adición de otros monómeros, emulsionante y dado el caso sustancia tampón se somete a otra polimerización. A este respecto se ajustan las condiciones (véase Journal of Applied Polymer Science, vol. 9 (1965), páginas 2929 a 2938) normalmente de modo que únicamente las partículas de látex existentes del látex de siembra crezcan posteriormente, sin embargo no se formen nuevas partículas de látex. Por regla general se usa un iniciador. El tamaño de partícula del copolímero de injerto B-II resultante (caucho de partícula grande) puede ajustarse en particular mediante variación de la relación de cantidad de látex de siembra con respecto a monómeros de manera deseada.

El copolímero de injerto B-II se obtiene entonces preferentemente mediante polimerización por emulsión de estireno o alfa-metilestireno, y acrilonitrilo en presencia de la base de injerto B1-II de partícula grande preparada previamente.

Los copolímeros de injerto B-I y B-II pueden usarse además en la preparación de la masa moldeable de acuerdo con la invención en combinación, en particular en la etapa d) (mezclado de los componentes). La relación en peso de los copolímeros de injerto B-I y B-II puede variarse en amplios límites. Preferentemente, el copolímero de injerto representa una mezcla de los copolímeros de injerto B-I y B-II, encontrándose la relación en peso de copolímero de injerto B-I : copolímero de injerto B-II en el intervalo de 90 : 10 a 10 : 90, preferentemente de 80 : 20 a 20 : 80 y de manera especialmente preferente de 70 : 30 a 35 : 65.

Preferentemente se preparan de manera separada los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente y se procesan (es decir las etapas de acuerdo con la invención a) a c) (precipitación de los copolímeros de injerto, deshidratación de los copolímeros de injerto humedecidos con agua, preferentemente mediante filtración o centrifugación y el secado, preferentemente usando un secador de lecho fluidizado y/o de un secador de flujo) y en la etapa d) mezclar con el copolímero termoplástico A y opcionalmente otros componentes C y/o K.

Es también posible mezclar los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente tras la preparación separada y precipitar de manera conjunta (co-precipitación) (etapa a)) y entonces procesar posteriormente de manera conjunta.

Además es posible obtener copolímeros de injerto con distintos tamaños de partícula, en particular una distribución de tamaño de partícula bimodal de 50 a 180 nm y de 200 a 700 nm, mediante un procedimiento de aglomeración conocido. Los copolímeros de injerto con partículas grandes y pequeñas se han descrito por ejemplo en el documento DE-A 36 15 607.

Además preferentemente pueden usarse copolímeros de injerto B que comprenden dos o varias envolturas de injerto B2 distintas. Los copolímeros de injerto con múltiples envolturas de injerto se han descrito por ejemplo en el documento EP-A 0 111 260 y WO 2015/078751.

Los monómeros B21 y B22 usados en la polimerización por 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 preferente en la relación en peso de 80 : 20 a 65 : 35.

Adicionalmente pueden usarse en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización por 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 por emulsión). Los agentes reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo alquilmercaptanos, tal como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano;  $\alpha$ -metilestireno dimérico y terpinoles.

Como iniciadores en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización por emulsión del al menos un copolímero de injerto B pueden usarse iniciadores discrecionales. Preferentemente se usa 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) como iniciador. En particular se usan sales de peróxido inorgánicas, tal como peroxodisulfatos (persulfatos), perfosfatos y perboratos de amonio, sodio o potasio. Se prefieren especialmente persulfatos de sodio y de potasio.

En una forma de realización preferente se usa en la polimerización por 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.

Como emulsionante en la preparación de la base de injerto B1 y/o en la polimerización por 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, arilalquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como ácidos abiéticos o de taloil alcalinos desproporcionados o hidrogenados o mezclas de los mismos. Preferentemente se usan emulsionantes con grupos carboxilo (por ejemplo sales de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, ácido abiético desproporcionado, emulsionantes de acuerdo con el documento DE-OS 36 39 904 y DE-OS 39 13 509).

Normalmente se usan en la preparación del copolímero de injerto B sustancias tampón adecuadas, por ejemplo carbonato de sodio y hidrogenocarbonato de sodio. Emulsionantes, sustancias tampón e iniciadores adecuados se han descrito en los documentos WO 2015/150223 y WO 2015/078751.

La temperatura de polimerización durante la polimerización por 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 según 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 como máximo 20 °C, preferentemente a como máximo 15 °C, y de manera especialmente preferente en particular a como máximo 5 °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 por emulsión. El experto conoce formas de realización habituales de la polimerización por 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 B1, 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.

Otro componente polimérico C

Aparte de los componentes poliméricos A y B mencionados, las masas moldeables termoplásticas pueden contener resinas termoplásticas libres de caucho no constituidas por monómeros de vinilo como otros componente polimérico C. En particular, en el caso de estas resinas termoplásticas se trata de policondensados, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliester carbonatos aromáticos, poliésteres y poliamidas.

Los policarbonatos y poliester carbonatos 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. Preferentemente, en el caso del otro componente polimérico C se trata de al menos un polímero seleccionado de poli((met)acrilato de metilo) (PMA, PMMA), poliamida y policarbonato.

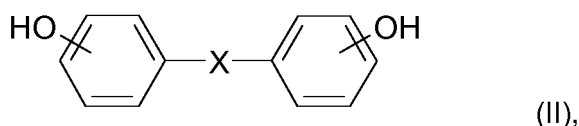
En una forma de realización, en el caso de la masa moldeable termoplástica se trata de una combinación de ASA que contiene del 1 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 50 % en peso, en particular preferentemente del 1 al 30 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica total, al menos de otro componente polimérico C libre de caucho no constituido por monómeros de vinilo, preferentemente seleccionado de policarbonatos, poliester carbonatos y poliamidas. Preferentemente, en el caso de la masa moldeable termoplástica se trata de una combinación de PC/ASA que contiene del 1 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 50 % en peso, con frecuencia del 10 al 40 % en peso, con respecto a la masa moldeable termoplástica total, al menos de un policarbonato aromático y/o poliester carbonato aromático como otro componente polimérico C.

En particular se encuentran bajo el término policarbonatos los ésteres del ácido carbónico (productos de condensación de difenoles aromáticos con haluros de ácido carboxílico, en particular fosgeno) y poliester carbonatos aromáticos (productos de condensación de difenoles con haluros de ácido dicarboxílico aromáticos). Pueden usarse también productos de condensación mezclados como poliester carbonatos aromáticos, pudiendo ascender la proporción de grupos carbonato a hasta el 50 % en mol, en particular a hasta el 80 % en mol, de manera

especialmente preferente a hasta el 100 % en mol, con respecto a la suma de los grupos carbonato y de los grupos éster. Los grupos éster y carbonato pueden producirse en el producto de condensación en forma de bloques o en distribución estadística.

- 5 Preferentemente se usa policarbonatos aromáticos libres de halógeno como componente C. En particular preferentemente se usan policarbonatos aromáticos libres de halógeno a base de bisfenol A. En el sentido de la presente invención, un policarbonato libre de halógeno es un policarbonato que está constituido por difenoles libres de halógeno, terminadores de cadena libres de halógeno y agentes de reticulación libres de halógeno. Los policarbonatos que contienen bajas proporciones, normalmente en el intervalo de ppm, de compuestos de cloro que pueden hidrolizarse, que resultan por ejemplo de la preparación con fosgeno, no se consideran como policarbonatos que contienen halógeno.

En una forma de realización preferente, el policarbonato aromático como componente C se basa en un difenol de fórmula (II)



en la que X es un enlace sencillo, alquilenos  $C_1-C_3$ , alquilideno  $C_2-C_3$ , cicloalquilideno  $C_3-C_6$ , -S- o -SO<sub>2</sub>-.

- 20 Ejemplos de difenoles de fórmula (II) preferentes son hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxifenol, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. Se prefieren especialmente 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano. Los difenoles pueden usarse separados o en mezcla discrecional. Los difenoles y su preparación se han descrito en la bibliografía. El uso de policarbonatos o poliéstercarbonatos preparados a partir de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) se prefiere en particular.

En el caso del otro componente polimérico C puede tratarse de homopolicarbonatos o copolicarbonatos, en particular de homopolicarbonatos o copolicarbonatos de bisfenol A.

- 30 Los policarbonatos adecuados pueden presentar una ramificación, que se obtiene de manera conocida mediante copolimerización de aproximadamente el 0,05 al 2,0 % en mol, en base a la cantidad de sustancia de difenol, de un compuesto al menos trifuncional, en particular de un compuesto que presenta tres o más grupos OH fenólicos.

- 35 Los policarbonatos preferentes presentan en particular una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  en el intervalo de 1,10 a 1,50, preferentemente del 1,20 a 1,40. Los policarbonatos preferentes presentan en particular un peso molecular promediado en peso  $M_w$  en el intervalo de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 20.000 a 80.000 g/mol, y/o números de viscosidad en el intervalo de 20 a 100 ml/g, preferentemente de 40 a 80 ml/g, medidos de acuerdo con la norma DIN 53727 en una solución al 0,5 % en peso en cloruro de metileno a 23 °C.

- 40 Además pueden usarse poliorganosiloxano-policarbonatos como otro componente polimérico C. Los poliorganosiloxano-policarbonatos se han descrito, por ejemplo, en el documento DE-A 33 34 782.

- El experto conoce procedimientos para la preparación de policarbonatos. Por ejemplo pueden prepararse policarbonatos mediante reacción de difenoles con fosgeno en un proceso de superficie límite o en una fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina). La preparación por medio de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo es también posible. Normalmente se usa una cantidad adecuada de un terminador de cadena para conseguir el peso molecular deseado y el número de viscosidad deseado. Ejemplos de terminadores de cadena adecuados son fenol, *p-terc*-butilfenol y mono- o di-alquilfenoles de cadena larga, tal como 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol (por ejemplo descrito en el documento DE-A 28 42 005), preferentemente con 8 a 20 átomos de carbono en la cadena de alquilo (por ejemplo descrito en el documento DE-A 35 06 472), tal como *p*-nonilfenol, 3,5-di-*terc*-butilfenol, *p-terc*-octilfenol, *p*-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. Normalmente se usa el terminador de cadena en una cantidad del 0,5 al 10 % en mol, en base a la cantidad de sustancia del difenol.

- 55 Los policarbonatos aromáticos adecuados (policarbonatos y poliéstercarbonatos) y su preparación se conocen por el experto y se describen entre otros en el documento DE-A 3 077 934. Los poliéstercarbonatos aromáticos se obtienen normalmente mediante reacción de difenoles con un haluro de ácido dicarboxílico aromático, preferentemente seleccionado de haluros de ácido bencenodicarboxílico. Preferentemente pueden usarse como haluros de ácido dicarboxílico cloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Se prefieren en particular mezclas de los cloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico, preferentemente en una relación de 1:20 y 20:1. Haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, pueden usarse adicionalmente como co-monómeros en la preparación de poliéstercarbonatos.

Los poliestercarbonatos aromáticos, que se usan como componente C, pueden ser lineales o ramificados (por ejemplo descritos en los documentos E-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

En una forma de realización preferente, la masa moldeable termoplástica contiene del 1 al 90 % en peso, preferentemente del 10 al 85 % en peso, en particular preferentemente del 10 al 40 % en peso, al menos de un policarbonato aromático como componente C, que está constituido por 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y fosgeno, estando también comprendidos policarbonatos preparados a partir de precursores o bloque estructural sintético de bisfenol A y fosgeno.

Otros componentes K

A las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden añadirse durante la preparación, procesamiento, procesamiento posterior y conformación final, los aditivos necesarios o bien convenientes, por ejemplo antioxidantes, estabilizadores UV, destructores de peróxido, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, pigmentos, cargas o sustancias de refuerzo (fibras de vidrio, fibras de carbono, etc.), colorantes.

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 práctico añadir antioxidantes, por ejemplo uno o varios antioxidantes fenólicos, así como otras sustancias discrecionales que elevan la estabilidad térmica de los copolímeros de injerto, en forma de una o varias emulsiones o dispersiones a los copolímeros de injerto B y mezclarlos mediante agitación.

Como otro componente K pueden usarse además cargas minerales en forma de partícula, tal como por ejemplo ácido silícico amorfo, carbonatos tal como carbonato de magnesio, carbonato de calcio (creta), cuarzo pulverizado, mica, los más diversos silicatos tal como arcillas, muscovita, biotita, suzoita, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio tal como wollastonita o caolín, especialmente caolín calcinado. Como otro componente K pueden usarse además cargas en forma de fibras tal como fibras de carbono, triquitas de titanato de potasio, fibras de aramida o fibras de vidrio.

Los aditivos habituales para masas moldeables de ASA se han descrito por ejemplo en el documento WO 2015/150223.

Etapas a)

La etapa a) de acuerdo con la invención comprende el precipitado de al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización por emulsión mediante adición de una solución de precipitación que contiene al menos una sal.

En una forma de realización preferente, la etapa a) de acuerdo con la invención comprende que los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente se hacen precipitar de manera separada o conjunta mediante adición de la solución de precipitación que contiene al menos una sal. En este sentido se usan los copolímeros de injerto B-I y B-II en su forma de látex tras la polimerización por emulsión. Los copolímeros de injerto B-I y B-II precipitados se procesan posteriormente de manera separada o conjunta tal como se describe en las etapas b) a d).

Como solución de precipitación para precipitar al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización por emulsión pueden usarse en particular soluciones salinas acuosas, por ejemplo soluciones acuosas de sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita (sal amarga), cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de los mismos. Preferentemente es posible también usar mezcla de soluciones salinas acuosas y ácidos (por ejemplo ácido sulfúrico, ácido acético) como solución de precipitación. Las sales preferentes son según esto sulfato de magnesio, kieserita ( $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), pentahidrita ( $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), hexahidrita ( $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), y epsomita ( $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sal amarga), los ácidos preferentes son ácido sulfúrico, ácido acético y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se realiza la precipitación de al menos un copolímero de injerto B en la etapa a) mediante acción de una solución salina acuosa, seleccionándose la sal preferentemente de sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita y epsomita (sal amarga).

Normalmente, las soluciones de precipitación presentan una concentración de sal o sal y ácido en el intervalo del 2 al 20 % en peso, con respecto a la solución de precipitación. La precipitación del al menos un copolímero de injerto B en la etapa a) puede realizarse en una etapa o múltiples etapas con adición de varias soluciones de precipitación, pudiendo ser iguales o distintas las soluciones de precipitación.

La precipitación de al menos un copolímero de injerto B puede realizarse preferentemente mediante adición continua o discontinua de la solución de precipitación o adición del látex de copolímero de injerto en la solución de precipitación. En el caso de la adición continua tiene lugar la precipitación normalmente en uno o varios recipientes agitadores accionados de manera continua, por ejemplo recipientes agitadores continuos.

En una forma de realización especialmente preferente se dosifica una solución de sulfato de magnesio acuosa de

manera continua en una o varias etapas al copolímero de injerto B (látex).

La precipitación puede realizarse en un intervalo de temperatura de 20 a 150 °C; preferentemente de 40 a 120 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 100 °C.

5 Normalmente, la mezcla puede transferirse tras la adición de la solución de precipitación a un recipiente de sinterización con presión a de 100 a 150 °C.

Etapa b)

10 La etapa b) de acuerdo con la invención comprende la deshidratación mecánica del copolímero de injerto B precipitado, preferentemente por medio de centrifugación y/o filtración, obteniéndose un copolímero de injerto B con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso.

15 El contenido en agua (o también designado como humedad residual) indica normalmente 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 que se haya alcanzado 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  
20 Mettler-Toledo, a 180 °C, hasta que se haya conseguido un peso constante durante 30 segundos.

Preferentemente se realiza la deshidratación mecánica del copolímero de injerto B precipitado por medio de centrifugación.

25 Preferentemente se obtiene en la etapa b) 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 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular preferentemente del 25 al 35 % en peso.

30 En otra 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 y/o centrifugación. Preferentemente se produce a este respecto un copolímero de injerto B con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso.

35 Etapa c)

La etapa c) de acuerdo con la invención comprende el secado del copolímero de injerto B deshidratado con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso usando un gas de secado, moviéndose el copolímero de injerto B en el gas de secado y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C,  
40 preferentemente de 55 a 155 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 150 °C.

En particular se mueve el copolímero de injerto B junto con el gas de secado que fluye, en particular se arrastra el copolímero de injerto B por el gas de secado que fluye.

45 Preferentemente se usa 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 c) usando un secador de lecho fluidizado (secador de lecho turbulento) y/o un secador de flujo (secador rápido). Preferentemente se realiza el secado usando un secador de lecho fluidizado o usando una combinación de un  
50 secador de lecho fluidizado y de un secador de flujo. En particular puede presentar el secador de lecho fluidizado uno o varios intercambiadores de calor.

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). Los secadores de lecho fluidizado, también denominados secadores de lecho turbulento, se describen por ejemplo en el documento mencionado anteriormente en las páginas 275 a 282. Los secadores de flujo o también denominados secadores rápidos se describen en el documento mencionados anteriormente, por ejemplo en las páginas 282 y siguientes.

60 Normalmente, en secadores de lecho fluidizado se atraviesa el material que va a secarse (es decir el copolímero de injerto B deshidratado con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso) desde abajo (es decir en contra de la dirección de la fuerza de gravedad) por un gas, en particular aire caliente o gases calientes, preferentemente un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno con una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, y se eleva, sin embargo no se arrastra. En este sentido se produce por regla general una capa, en la que se mueven las partículas del material que va a secarse continuamente hacia arriba y hacia abajo y que puede parecer como un líquido  
65

burbujeante.

Se habla con frecuencia de un lecho fluidizado, también lecho flotante o lecho turbulento. Normalmente deben ajustarse las condiciones de flujo del respectivo sistema de modo que se produzca el lecho turbulento deseado. Por regla general comprenden los secadores de lecho fluidizado una cámara de suspensión, en la que el material que va a secarse se encuentra por ejemplo sobre un fondo perforado, por el que fluye el gas de secado desde abajo a través del material, al menos un dispositivo de entrada para el material (húmedo) que va a secarse y al menos un dispositivo de separación y extracción (separador) para el material secado.

- 10 En particular asciende 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 una forma de realización preferente se realiza el secado del copolímero de injerto B deshidratado en la etapa c) usando un secador de lecho fluidizado, que presenta uno o varios intercambiadores de calor integrados en el lecho fluidizado. Mediante el uso de intercambiadores de calor puede introducirse en particular - adicionalmente a la energía de secado del gas de secado caliente - energía de secado en el lecho fluidizado. Las formas de realización habituales de intercambiadores de calor, tal como por ejemplo intercambiadores de calor de placas, de tubos con aletas, de tubos, y de espirales, las conoce el experto y se han descrito en la bibliografía básica. Por ejemplo pueden usarse secadores de lecho fluidizado que se han descrito en D. Gehrmann, *et al.*, *Trocknungstechnik in der Lebensmittelindustrie* (Behr's Verlag GmbH & Co.KG, 1ª edición 2009, párrafo 2.5.3 Statische Wirbelschichttrockner, página 143-145). Los intercambiadores de calor se hacen funcionar preferentemente con temperaturas en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 55 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 85 °C. En particular, la temperatura de entrada del medio intercambiador de calor (por ejemplo agua) asciende a de 50 a 100 °C, preferentemente de 55 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 85 °C.

Normalmente, en secadores de flujo se atraviesa el material que va a secarse (es decir el copolímero de injerto B deshidratado con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso) por gases que fluyen, en particular aire caliente o gases calientes, preferentemente por un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno con una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, se arrastra y a este respecto se seca. Según esto, el gas que fluye como gas de secado transfiere energía al material que va a secarse y disipa el vapor de agua que se produce. Normalmente, los secadores de flujo están configurados como tubo horizontal o vertical, donde están comprendidos normalmente al menos un dispositivo de entrada para el material (húmedo) que va a secarse y al menos un dispositivo de separación y extracción (separador) para el material secado.

- 35 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 la etapa c) pueden hacerse funcionar uno o varios secadores de lecho fluidizado (secadores de lecho turbulento) y/o uno o varios secadores de flujo de manera discontinua o continua.

La temperatura de producto máxima en la etapa de secado c), es decir la temperatura del al menos un copolímero de injerto B (temperatura de lecho fluidizado), que se consigue como máximo durante la etapa de secado c), asciende en particular a menos de 100 °C, preferentemente a menos de 95 °C y muy preferentemente a menos de 90 °C. Normalmente aumenta la temperatura del producto en el transcurso de la etapa de secado. Preferentemente se encuentra la temperatura del producto promedia durante la etapa de secado c) en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 40 a 95 °C. En una forma de realización preferente se encuentra la temperatura del producto durante el secado en un procedimiento discontinuo en el inicio en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 30 a 60 °C, en particular preferentemente de 35 a 50 °C; y al final del secado en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 70 a 95 °C. En una forma de realización preferente se encuentra la temperatura del producto durante el secado en un procedimiento continuo en una primera zona del secador en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 30 a 60 °C, en particular preferentemente de 35 a 50 °C y en la última zona del secador en el intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 70 a 100 °C.

En una forma de realización preferente comprende la etapa c) el enfriamiento del copolímero de injerto B secado tras el secado hasta una temperatura de 30 a 50 °C, preferentemente mediante un flujo de gas frío. Por ejemplo puede enfriarse el copolímero de injerto B secado en la cabeza del secador de lecho fluidizado mediante un flujo de gas frío, por ejemplo aire. La temperatura del flujo de gas frío asciende por ejemplo a de 10 a 40 °C, preferentemente a de 15 a 25 °C.

El tiempo de permanencia promedio del copolímero de injerto B en el secador de lecho fluidizado y/o secador de flujo asciende normalmente a de 1 segundo a 60 min, preferentemente a de 5 segundos a 40 min. Básicamente es ventajoso ajustar en el secador de flujo tiempos de permanencia más cortos y temperaturas más altas en comparación con el secador de lecho fluidizado.

Mediante la etapa de secado de acuerdo con la invención es posible en particular conseguir un secado especialmente rápido y uniforme, lo que conduce en particular a pequeñas inclusiones de sal, por ejemplo en forma

de cristales de sal, que producen pocas alteraciones de superficie visibles a simple vista.

La etapa de secado de acuerdo con la invención debía garantizar por tanto en particular una transferencia rápida y eficaz de calor entre el gas de secado y el copolímero de injerto B que va a secarse, evitándose sin embargo por otro lado altas temperaturas del propio copolímero de injerto B que va a secarse.

Preferentemente se realiza el secado en la etapa c) por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno,

realizándose el secado usando un secador de lecho fluidizado y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 55 a 140 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 120 °C;

o realizándose el secado usando un secador de flujo y 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.

Además preferentemente se realiza el secado en la etapa c) por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno,

realizándose el secado usando un secador de lecho fluidizado, que presenta al menos un intercambiador de calor integrado en el lecho fluidizado; presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 55 a 140 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 120 °C, y haciéndose funcionar el al menos un intercambiador de calor con una temperatura en el intervalo de 55 a 165 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente de 65 a 125 °C.

En particular preferentemente se realiza el secado en la etapa c) por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno,

realizándose el secado usando un secador de lecho fluidizado, preferentemente un secador de lecho fluidizado que presenta al menos un intercambiador de calor integrado en el lecho fluidizado, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 50 a 120 °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; o realizándose el secado usando un secador de flujo, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C y ascendiendo el tiempo de permanencia promedio del copolímero de injerto B en el secador de flujo 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 de la invención se continúa el secado descrito anteriormente durante otros 10 a 30 min, preferentemente de 15 a 20 min, a partir del momento en el que se consigue un contenido en agua del 10 % en peso, preferentemente del 7,5 % en peso, en particular preferentemente del 5 % en peso (o inferior).

En una forma de realización preferente de la invención se continúa el secado descrito anteriormente durante otros 5 a 30 min, preferentemente de 5 a 15 min, a partir del momento en el que se consigue un contenido en agua del 2 % en peso, preferentemente del 1 % en peso, en particular preferentemente del 0,5 % en peso (o inferior).

En una forma de realización preferente presenta el copolímero de injerto B secado un contenido en agua en el intervalo del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,8 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 al 0,4 % en peso.

Mediante la etapa de secado de acuerdo con la invención es posible en particular reducir el contenido total de monómeros residuales en el copolímero de injerto B hasta un valor inferior a 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto B seco (con respecto al contenido en sólidos del látex de injerto). Preferentemente se reduce el contenido en estireno en el copolímero de injerto B hasta un valor inferior a 30 ppm, en particular inferior a 10 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto B seco. Preferentemente se reduce el contenido en acrilonitrilo en el copolímero de injerto B hasta un valor inferior a 10 ppm, en particular inferior a 5 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto B seco.

La expresión "ppm" significa en el sentido de la presente solicitud "mg/kg".

Por monómeros residuales ha de entenderse monómeros que no han reaccionado y sus productos de conversión. En particular comprende el contenido total en monómeros residuales el contenido en estireno, acrilonitrilo, acrilato de butilo y etilbenceno, preferentemente el contenido en acrilonitrilo, estireno y etilbenceno, en el polímero.

En una forma de realización preferente presenta el copolímero de injerto B secado un contenido en agua en el intervalo del 0,05 al 0,6 % en peso, en particular preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso, de manera



especialmente preferente del 0,1 al 0,4 % en peso, y un contenido total en monómeros residuales inferior a 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm, en particular en el intervalo de 10 a 200 ppm, preferentemente de 15 a 100 ppm, en cada caso con respecto al copolímero de injerto B seco.

5 Etapa d)

La etapa d) de acuerdo con la invención comprende el mezclado del copolímero termoplástico A, del copolímero de injerto B secado de la etapa c), opcionalmente el (los) otro(s) componente(s) polimérico(s) (C) y opcionalmente el(los) otro(s) componente(s) K.

10 Preferentemente, la etapa d) comprende el mezclado del copolímero termoplástico A, del copolímero de injerto B-I y/o B-II precipitado y secado, opcionalmente del otro componente polimérico C, y opcionalmente del al menos otro componente K, preferentemente seleccionado de cargas, aditivos y coadyuvantes. Preferentemente se realiza este mezclado en una prensa extrusora.

15 Los procedimientos y dispositivos para la realización de la etapa d) los conoce esencialmente el experto. Normalmente comprende la etapa d) la preparación de mezcla de masa fundida y/o la extrusión de masa fundida y se realiza preferentemente en amasadoras internas, prensas extrusoras y/o tornillos sinfín de doble árbol.

20 Preferentemente se realiza el mezclado en la etapa d) a temperaturas de 200 a 300 °C.

El mezclado del copolímero termoplástico A, del al menos un copolímero de injerto B secado de la etapa c) y opcionalmente otros componentes K 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, opcionalmente con adición de otros componentes.

30 El objeto de la invención es además el uso de un secador de lecho fluidizado (secador de lecho turbulento), preferentemente un secador de lecho fluidizado que presenta uno o varios intercambiadores de calor integrados en el lecho fluidizado, y/o de un secador de flujo (secador rápido) en la preparación de una masa moldeable termoplástica tal como se ha descrito anteriormente para el secado del copolímero de injerto B, que presenta un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso, tras la polimerización por emulsión, precipitación y deshidratación mecánica del copolímero de injerto B para la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica que contiene el copolímero de injerto B. En particular se trata de una masa moldeable de ASA termoplástica.

35 Las formas de realización descritas anteriormente, en particular las formas de realización que se refieren a la masa moldeable termoplástica y sus componentes así como las etapas de procedimiento a) a d), se aplican de manera correspondiente para el uso de acuerdo con la invención.

40 En una forma de realización preferente, la invención se refiere al uso tal como se ha descrito anteriormente, donde el secado del copolímero de injerto B se realiza en un secador de lecho fluidizado y/o un secador de flujo por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno, y el gas de secado presenta 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.

45 En particular se refiere la presente invención al uso tal como se ha descrito anteriormente, donde la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica comprende un aumento de la homogeneidad de superficie de la masa moldeable termoplástica o bien de la pieza moldeada fabricada a partir de ésta. La elevación de la homogeneidad de superficie quiere decir en particular la elevación del brillo y la lisura de la superficie y/o la reducción de alteraciones de superficie. Como alteraciones de superficie (por ejemplo causadas mediante inclusiones de sal) pueden mencionarse en particular manchas, grietas y concavidades (cavidades).

50 En particular se refiere la presente invención al uso tal como se ha descrito anteriormente, donde la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica comprende una reducción de las alteraciones de superficie tras un almacenamiento de la masa moldeable en condiciones ambiente húmedo-calientes.

55 Las condiciones ambiente húmedo-calientes quiere decir en particular condiciones que comprenden una temperatura y una humedad del aire, que se encuentran por encima de los valores habituales de 15 a 20 °C y una humedad del aire relativa del 30 al 60 %. Además pueden comprender las condiciones ambiente húmedo-calientes en particular el contacto directo de la superficie con agua líquida (por ejemplo en forma de vapor húmedo (vapores, niebla) y/o agua de condensación). En particular comprende la expresión condiciones ambiente húmedo-calientes en el sentido de la invención una temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C, preferentemente de 40 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 80 °C y una humedad del aire relativa en el intervalo del 65 al 100 %, preferentemente del 80 al 100 % y/o la acción directa de agua líquida a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C, preferentemente de 40 a 90 °C, de manera especialmente preferente de 50 a 80 °C, sobre la superficie de la masa moldeable o bien de la pieza moldeada fabricada a partir de ésta. Normalmente se refieren las condiciones indicadas a presión normal de 1,013 bar, normalmente a un intervalo de 0,9 a 1,1 bar.

Habitualmente indica la humedad del aire relativa  $f_R$  la relación porcentual de la humedad del aire absoluta  $f$  (masa del vapor de agua en un volumen determinado, por ejemplo en  $\text{g/m}^3$ ) con respecto a la humedad del aire máxima  $f_{\text{máx}}$ , a una temperatura dada. La humedad del aire máxima  $f_{\text{máx}}$  describe la masa máxima posible de vapor de agua en un volumen de aire determinado a una temperatura dada (saturación). La humedad del aire relativa puede determinarse según la siguiente fórmula

$$f_R = (f/f_{\text{máx}}) * 100 \%$$

y adopta por consiguiente valores entre el 0 y el 100 %. Con una humedad del aire relativa por encima del 100 % se produce, por tanto, por regla general una condensación de vapor de agua, por ejemplo en forma de niebla.

En este sentido se refiere la invención preferentemente al uso descrito anteriormente de un secador de lecho fluidizado, preferentemente de un secador de lecho fluidizado con uno o varios intercambiadores de calor integrados en el lecho fluidizado, y/o de un secador de flujo en la preparación de una masa moldeable termoplástica para la mejora de la calidad de superficie, donde la mejora de la calidad de superficie comprende una reducción de las alteraciones de superficie tras un almacenamiento de la masa moldeable o bien de la pieza moldeada fabricada a partir ésta a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C y una humedad del aire relativa en el intervalo del 65 al 100 % y/o la acción directa de agua líquida a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C sobre la superficie de la masa moldeable (condiciones ambiente húmedo-calientes).

La mejora de la calidad de superficie en el sentido de la invención quiere decir en particular que tras un almacenamiento de al menos una hora, preferentemente tras un almacenamiento durante un espacio de tiempo de 2 a 48 h, preferentemente de 5 a 24 h, en condiciones ambiente húmedo-calientes tal como se ha descrito anteriormente pueden observarse a simple vista pocas alteraciones de superficie o ninguna, en particular manchas y/o concavidades causadas mediante inclusiones de sal. En particular, la mejora de la calidad de superficie quiere decir que tras un almacenamiento en condiciones húmedo-calientes pueden observarse a simple vista sobre una superficie de 150  $\text{cm}^2$  menos de 15, preferentemente menos de 10, de manera especialmente preferente menos de 6, alteraciones de superficie en particular manchas y/o concavidades.

En una forma de realización preferente, la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica comprende la reducción o el impedimento de inclusiones de sal con un tamaño de más de 0,3 mm, preferentemente de más de 0,2 mm y en particular preferentemente de más de 0,1 mm. En particular, mediante el uso de acuerdo con la invención puede evitarse o reducirse la formación de grandes inclusiones de sal, que sean visibles a simple vista humana, en las masas moldeables termoplásticas o bien las piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas, en particular en la magnitud descrita anteriormente.

Como inclusiones de sal, que no son visibles a simple vista humana, se entiende aquellas que en cuanto al tamaño y densidad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 conduce a una valoración de "1 S1". Las superficies sin inclusiones de sal, que sean visibles a simple vista humana, se valoran normalmente de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 con la valoración "0".

Preferentemente comprende la mejora de la calidad de superficie que en la superficie de la masa moldeable termoplástica o bien en las piezas moldeadas fabricadas a partir de ésta presenten al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, en particular al menos el 99 %, con respecto a todo el número de inclusiones de sal, de las inclusiones de sal un tamaño inferior a 0,3 mm, preferentemente inferior a 0,2 mm, en particular preferentemente inferior a 0,1 mm, de manera muy especialmente preferente inferior a 0,01 mm. Preferentemente puede determinarse como tamaño el diámetro de la inclusión de sal. Preferentemente, la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica comprende la evitación o el impedimento de inclusiones de sal tal como se ha descrito anteriormente tras un almacenamiento con condiciones húmedo-calientes tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, las inclusiones de sal contienen sales (o están constituidas esencialmente por éstas), que están contenidas de manera condicionada por la preparación en la masa moldeable, en particular sales que se usan para la precipitación del al menos un copolímero de injerto B. Preferentemente, las inclusiones de sal contienen por consiguiente sales de los agentes de precipitación mencionados anteriormente, por ejemplo sulfato de magnesio, kieserita, pentahidrita, hexahidrita, epsomita, cloruro de calcio, cloruro de sodio o mezclas de los mismos. Además pueden estar contenidas en las inclusiones también sales derivadas de los ácidos usados, por ejemplo sulfatos, acetatos y cloruros.

Además pueden contener las inclusiones de sal también sales derivadas de otros aditivos usados en la preparación, por ejemplo emulsionantes. Preferentemente, las inclusiones de sal contienen sulfato de magnesio.

En particular preferentemente, las inclusiones de sal contienen sulfato de magnesio como componente esencial, por ejemplo en más del 80 % en peso, con respecto al peso de las inclusiones de sal.

El objeto de la invención es además el uso de un secador de lecho fluidizado (secador de lecho turbulento), preferentemente un secador de lecho fluidizado que presenta uno o varios intercambiadores de calor integrados en el lecho fluidizado, y/o de un secador de flujo (secador rápido) en la preparación de una masa moldeable termoplástica, como se describió anteriormente, para el secado del copolímero de injerto B, que presenta un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso, tras la polimerización por emulsión, precipitación y deshidratación mecánica del copolímero de injerto B para la reducción del contenido total de monómeros residuales, preferentemente hasta un valor por debajo de 200 ppm, en particular por debajo de 100 ppm, con respecto al copolímero de injerto B seco. Preferentemente se refiere el uso al secado del copolímero de injerto B hasta un contenido en agua por debajo del 1 % en peso, preferentemente por debajo del 0,8 % en peso.

Son objeto de la invención también masas moldeables termoplásticas que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, así como las piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas.

La invención se refiere a una masa moldeable termoplástica que puede obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, donde la masa moldeable termoplástica contiene inclusiones de sal y donde presentan al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, en particular al menos el 99 % (con respecto al número total de las inclusiones de sal), de las inclusiones de sal un tamaño inferior a 0,3 mm, preferentemente inferior a 0,2 mm, en particular preferentemente inferior a 0,1 mm, de manera muy especialmente preferente inferior a 0,01 mm. Preferentemente se indica como tamaño el diámetro de la inclusión de sal o la longitud de otra dimensión característica de la inclusión de sal.

La composición de la masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención se ha descrito anteriormente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Las masas moldeables 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, fotocopadoras; 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 ello, juguetes 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.

Las formas de realización descritas anteriormente que se refieren a la masa moldeable termoplástica, en particular el copolímero termoplástico A y el copolímero de injerto B, y que se refiere a las etapas de procedimiento a) a d) se aplican de manera correspondiente para la masa moldeable de acuerdo con la invención y piezas moldeadas fabricadas a partir de ésta.

La figura 1 describe el contenido en estireno (E) en ppm (cuadrados ■) y la humedad residual (HR) (rombos ♦) en el copolímero de injerto B-I de acuerdo con el ejemplo 1 dependiendo de la duración del secado (t [min]).

La figura 2 describe el contenido en estireno (E) en ppm (cuadrados ■) y la humedad residual (HR) (rombos ♦) en el copolímero de injerto B-II de acuerdo con el ejemplo 1 dependiendo de la duración del secado (t [min]).

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

## Ejemplos

### Ejemplo 1 - Preparación de los componentes

Copolímero termoplástico A

Como copolímeros termoplásticos se prepararon distintos copolímeros de estireno/acrilonitrilo estadísticos y copolímeros de alfa-metilestireno/acrilonitrilo mediante polimerización en solución por radicales con iniciación peroxídica. La relación de estireno o bien de alfa-metilestireno con respecto a acrilonitrilo se varió.

El número de viscosidad VZ se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628-1 y -2 en una solución al 0,5 % en N,N-dimetilformamida (DMF) a 23 °C.

5 Se usaron los siguientes copolímeros A:

- A-I: estireno/acrilonitrilo en la relación en peso de 65:35, número de viscosidad VZ = 80 cm<sup>3</sup>/g
- 10 A-II: estireno/acrilonitrilo en la relación en peso de 65:35, número de viscosidad VZ = 60 cm<sup>3</sup>/g
- A-III: estireno/acrilonitrilo en la relación en peso de 81:19, número de viscosidad VZ = 70 cm<sup>3</sup>/g
- A-IV: alfa-metilestireno/acrilonitrilo en la relación en peso de 70:30, número de viscosidad VZ = 57 cm<sup>3</sup>/g.

15 Como otro componente polimérico C se usó Makrolon® 2800 como policarbonato C-I.

Copolímero de injerto B

20 Se prepararon dos copolímeros de injerto B-I y B-II distintos, que se diferencian en el tamaño de las partículas de látex.

Copolímero de injerto B-I (copolímero de injerto de ASA de partícula pequeña)

25 La preparación de las bases de injerto B1 se realizó de manera análoga al documento EP-A 0450485 (Copolímero de injerto A, página 7).

a1) Preparación de una base de injerto B1-I

30 Se calentaron 16 partes en peso de acrilato de butilo (BA) y 0,4 partes en peso de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA) en 150 partes en peso de agua con adición de una parte de la sal de sodio de un ácido parafina-C12-C18-sulfónico, 0,3 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,38 partes en peso de bicarbonato de sodio con agitación hasta 60 °C. 10 minutos tras el arranque de la reacción de polimerización se añadió en el intervalo de 3 horas una mezcla de 82 partes en peso de acrilato de butilo y 1,6 partes en peso de DCPA. Tras finalizar la adición de monómero se dejó reaccionar posteriormente aun durante una hora.

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

a2) Preparación del copolímero de injerto B-I

40 Se mezclaron 4200 g de la emulsión de látex preparada según las instrucciones (a1) con 2300 g de agua y 5,4 g de peroxodisulfato de potasio y se calentaron con agitación hasta 65 °C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se dosificó en el transcurso de 3 horas una mezcla de 840 g de estireno y 280 g de acrilonitrilo a esto. Tras la finalización de la adición se mantuvo la emulsión aún 2 horas a 65 °C. El tamaño de partícula promedio del látex de copolímero de injerto obtenido ascendía a 95 nm. El procesamiento se realizó tal como se describe a continuación.

Copolímero de injerto B-II (copolímero de injerto de ASA de partícula grande)

b1) Preparación de una base de injerto B1-II

50 A una muestra de 2,5 partes en peso del caucho preparado tal como se ha descrito en a1) se añadieron tras la adición de 50 partes en peso de agua y 0,1 partes en peso de peroxodisulfato de potasio en el transcurso de 3 horas por un lado una mezcla de 49 partes en peso de acrilato de butilo y 1 parte en peso de DCPA y por otro lado una solución de 0,5 partes en peso de la sal de sodio de un ácido parafina C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>-sulfónico en 25 partes en peso de agua. A este respecto ascendía la temperatura de la muestra a 60 °C. Tras finalizar la adición se polimerizó posteriormente durante dos horas. El caucho obtenido tenía un contenido en sólidos del 40 %. El tamaño de partícula promedio (promedio en peso) del caucho se determinó en 480 nm.

b2) Preparación del copolímero de injerto B-II

60 Se mezclaron 150 partes en peso del caucho obtenido según b1) con 15 partes en peso de estireno y 60 partes en peso de agua y se calentaron con agitación tras la adición de otras 0,03 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,05 partes en peso de peróxido de lauroilo durante 3 horas hasta 65 °C.

65 La dispersión obtenida se polimerizó con 25 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en la relación 75:25 durante otras 4 horas. El tamaño de partícula promedio del látex de copolímero de injerto obtenido ascendía a

530 nm. El procesamiento se realizó tal como se describe a continuación.

#### Precipitación de los copolímeros de injerto B

- 5 Los copolímeros de injerto B-I y B-II tal como se ha descrito anteriormente se coagularon continuamente de manera separada uno de otro con una solución de sulfato de magnesio.

10 Para ello se dosificó en cada caso el copolímero de injerto B-I o B-II y una solución de sulfato de magnesio (18 % en peso) de manera continua en un primer recipiente de precipitación agitado. El recipiente de precipitación se mantuvo mediante alimentación de vapor hasta 60 °C en el caso del copolímero de injerto B-I y hasta 88 °C en el caso del copolímero de injerto B-II. A este respecto se cumplieron las siguientes concentraciones en el recipiente de precipitación I:

- 15 - 0,8 % en peso de sulfato de magnesio, con respecto a toda la fase acuosa,  
 - 18 % en peso de copolímeros de injerto B-I o B-II, calculados como sólido, con respecto a todas las sustancias dosificadas en el recipiente de precipitación.

20 El tiempo de permanencia promedio en el primer recipiente de precipitación ascendía a 15 minutos. Para completar la precipitación se dosificó el contenido del primer recipiente de precipitación continuamente en un segundo recipiente de precipitación. El tiempo de precipitación promedio en el segundo recipiente de precipitación ascendía a 15 minutos y la temperatura se mantuvo a aprox. 92 a 94 °C. El copolímero de injerto precipitado del segundo recipiente de precipitación se separó mediante centrifugación de la fase acuosa tras el enfriamiento hasta 70 °C, de modo que se obtuvo un copolímero de injerto B humedecido con agua con una humedad residual del 30 % en peso.

#### 25 Ejemplo 2: Secado de los copolímeros de injerto B

El copolímero de injerto B-I o B-II obtenido tras la precipitación y deshidratación se secó de distinto modo. Se realizó en cada caso una de las siguientes etapas de secado, describiéndose éstas a continuación:

- 30 2A Secado en el secador de lecho fluidizado  
 2B Secado en el secador de flujo  
 2C Secado en la prensa extrusora

#### 35 Ejemplo 2A: Secado del copolímero de injerto B con un secador de lecho fluidizado

El copolímero de injerto B humedecido con agua (copolímero de injerto B-I o B-II precipitado preparado tal como se ha descrito anteriormente) con una humedad residual del 30 % en peso se secó en un secador de lecho fluidizado discontinuo con aire como gas portador. El tiempo de permanencia ascendía en cada caso a 25 minutos. La temperatura del aire ascendía a aproximadamente 110 °C y la temperatura del producto se encontraba en el intervalo de 39 a 81 °C, donde el desarrollo temporal de la temperatura del producto y de la temperatura de gas de secado se reproducen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1: Desarrollo de la temperatura en el secado en lecho fluidizado discontinuo

Tiempo [min]	0	5	10	15	20	25
Temperatura del gas de secado TG [°C]	109,5	109,4	109,6	109,6	108,0	96,6
Temperatura del producto TP [°C]		38,9	38,1	38,0	44,4	80,8

45 La humedad residual ascendía tras el secado al 0,5 % en peso. El material se obtuvo en forma de un polvo finamente dividido con un tamaño de grano promedio  $d_{50}$  de 800  $\mu\text{m}$  (determinado según el análisis granulométrico de acuerdo con la norma ISO 3310-1).

#### 50 Ejemplo 2B: Secado de los copolímeros de injerto B con un secador de flujo

El copolímero de injerto humedecido con agua (copolímero de injerto B-I o B-II precipitado tal como se ha descrito anteriormente) con una humedad residual del 30 % en peso se secó en un secador de flujo usando una mezcla de nitrógeno/aire con una proporción inferior al 1 % en volumen de oxígeno como gas portador. Normalmente ascendía el tiempo de permanencia del copolímero de injerto B a de 5 a 10 segundos hasta que se alcanzó su humedad residual final. La temperatura del gas portador ascendía a 145 °C y la temperatura del producto ascendía a 85 °C. La humedad residual ascendía tras el secado al 0,7 % en peso. El material se obtuvo en forma de un polvo finamente dividido con un tamaño de grano promedio  $d_{50}$  de 600  $\mu\text{m}$  (determinado según el análisis granulométrico de acuerdo con la norma ISO 3310-1).

#### 60 Ejemplo 2C: Secado del copolímero de injerto B en una prensa extrusora con procesamiento simultáneo para dar cuerpos moldeados

El secado del copolímero de injerto B humedecido con agua (copolímero de injerto B-I o B-II precipitado tal como se ha descrito anteriormente) con una humedad residual del 30 % en peso se realizó de manera correspondiente al documento DE-B 4402394. Para ello se deshidrató el copolímero de injerto B mecánicamente en una prensa extrusora de doble husillo. El copolímero termoplástico A se introdujo como masa fundida en la prensa extrusora de doble husillo y se mezcló con el copolímero de injerto B, obteniéndose como granulados las masas moldeables de ASA tras la extrusión a través de un listón de boquillas y granulación. La masa moldeable se obtuvo en una etapa como granulado y a continuación se procesó para dar cuerpos moldeados. Las composiciones de la masa moldeable de ASA tras el secado en la prensa extrusora están indicadas en la tabla 2 a continuación.

### **Ejemplo 3: Preparación de masas moldeables y cuerpos moldeados de ASA**

Los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente, que se procesaron y se secaron de acuerdo con los ejemplos 2A y 2B, se mezclaron y se granularon en una prensa extrusora ZSK 25 (fabricante Coperion) con en cada caso un copolímero termoplástico A y dado el caso el componente de policarbonato C1. Las proporciones están indicadas en la tabla 2 a continuación.

### **Ejemplo 4: Estudio de la homogeneidad de superficie**

De los granulados descritos anteriormente se fabricaron plaquitas (75 x 50 x 2,5 mm) en un molde de moldeo por inyección con superficie pulida a una temperatura de masa de 240 °C y una temperatura del molde de 70 °C.

Para simular condiciones ambiente húmedo-calientes se almacenaron las plaquitas (75 x 50 x 2,5 mm) durante 8 horas en agua desionizada a 80 °C. Tras el secado de las plaquitas se contaron defectos superficiales visibles a simple vista a una distancia de visión de aprox. 30 a 40 cm y se indicaron como número de alteraciones de superficie (motas).

Se sometieron a ensayo por masa moldeable en cada caso cuatro plaquitas. En el ensayo se valoró solo la superficie pulida. Es decir, se contó el número de alteraciones de superficie en una superficie de ensayo de en total 150 cm<sup>2</sup> y se ha indicado en la tabla 2 a continuación.

En el caso de las masas moldeables F1 a F9 se trata de masas moldeables de acuerdo con la invención, es decir de masas moldeables que contienen copolímeros de injerto B-I y/o B-II secados de acuerdo con la invención. Las masas moldeables F10 a F13 son ejemplos de comparación que contienen copolímeros de injerto B-I y/o B-II secados no de acuerdo con la invención.

De los resultados de la prueba se vuelve evidente que las masas moldeables preparadas con el procedimiento de acuerdo con la invención o bien las piezas moldeadas fabricadas a partir de éstas presentan un número claramente bajo de alteraciones de superficie (motas) y con ello una mejor homogeneidad de superficie tras el almacenamiento en entorno húmedo-caliente, mientras que en las masas moldeables no de acuerdo con la invención se produce un número claramente más alto de alteraciones de superficie.

Tabla 2: Composiciones y datos de prueba de las masas moldeables F1 a F13

Masa moldeable	Secado de B	B-I % en peso	B-II % en peso	A-I % en peso	A-II % en peso	A-III % en peso	A-IV % en peso	C-I % en peso	Alteraciones de superficie Número
F1		50		50					4
F2			48	52					3
F3		20	10	30			40		0
F4	2A secador de lecho fluidizado	30		70					1
F5		25	10	10	55				1
F6		16	17			33		34	0
F7		6	6			13		75	0
F8	2B secador de flujo	50		50					2
F9			48	52					0
F10	2C prensa extrusora	50		50					>25
F11			48	52					>25
F12		20	10	30			40		21
F13		16	17			33		34	24

Se supone que mediante el secado en el secador de lecho fluidizado o en un secador de flujo tiene lugar un secado especialmente rápido y uniforme, lo que conduce a pequeñas inclusiones de sal (por ejemplo cristales de sal), que producen pocas alteraciones de superficie visibles a simple vista. Con el uso de un secador de lecho fluidizado ha resultado especialmente ventajoso un tiempo de permanencia promedio de aproximadamente 20 a 30 min. Con el uso de un secador de flujo ha resultado especialmente ventajoso un tiempo de permanencia promedio de aproximadamente 1 a 10 segundos.

#### Ejemplo 5: Estudio del contenido en monómeros residuales

Los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente (en cada caso preparados y precipitados tal como se ha descrito en el ejemplo 1) se secaron en cada caso en un secador de lecho fluidizado tal como se ha descrito en el ejemplo 2A durante 50 min, tomándose muestras del copolímero de injerto en intervalos de tiempo determinados. El contenido en acrilonitrilo, estireno y etilbenceno se determinó por medio de cromatografía de gases Headspace con calibración externa y uso de para-xileno como patrón interno. Para ello se dispersó en cada caso 1 g del polvo de copolímero de injerto en 5 g de dimetilsulfóxido con patrón interno añadido mediante agitación y se midió a una temperatura de la muestra de 94 °C por cromatografía de gases Headspace. La temperatura de la aguja de inyección ascendía a 98 °C y la temperatura del conducto de transferencia entre el automuestreador Headspace y el cromatógrafo de gases ascendía a 135 °C. Como automuestreador Headspace se usó un Perkin-Elmer HS-40 y como cromatógrafo de gases un Hewlett Packard 5890 Series II. El límite de detección asciende para estireno a aproximadamente 10 ppm, para acrilonitrilo a aproximadamente 3 ppm y para etilbenceno a aproximadamente 6 ppm.

La humedad residual (contenido en agua) y el contenido en monómeros residuales dependiendo del tiempo de secado están recopilados en la siguiente tabla 3. Se mostró que en particular el contenido en estireno se redujo claramente más cuando tras la obtención de una humedad residual de aproximadamente el 0,4 al 0,5 % se secó durante otros 5 a 10 min. La humedad residual (HR) y el contenido en estireno (E) dependiendo del tiempo de secado están representados además en las figuras 1 (copolímero de injerto B-I) y 2 (copolímero de injerto B-II).

Tabla 3: Contenido en monómeros residuales

Copolímero de injerto	Tiempo de secado [min]	Humedad residual [%]	Acrlonitrilo [ppm]	Estireno [ppm]	Etilbenceno [ppm]
B-I	0	31,5	108	598	102
B-I	15	7,8	<3	260	26
B-I	20	0,4	<3	180	12
B-I	25	0,3	<3	<10	<6
B-I	30	0,3	<3	<10	<6
B-I	35	0,1	<3	<10	<6
B-I	40	0,4	<3	<10	<6
B-I	49	0,2	<3	<10	<6
B-I	50	0,1	<3	<10	<6
B-II	0	35,7	62	622	101
B-II	15	8,9	<3	252	22
B-II	20	0,5	<3	201	18
B-II	25	0,5	<3	181	14
B-II	30	0,1	<3	28	<6
B-II	35	0,2	<3	<10	<6
B-II	40	0,2	<3	<10	<6
B-II	49	0,2	<3	<10	<6
B-II	50	0,2	<3	<10	<6



## REIVINDICACIONES

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

5 A: del 5 al 90 % 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, de un monómero A1, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

10 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados,

15 B: del 5 al 70 % en peso, al menos de un copolímero de injerto B, que contiene:

B1: del 50 al 90 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una base de injerto B1, que se obtiene mediante polimerización por emulsión de:

20 B11: del 70 al 99,9 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como monómero B11;

B12: del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la base de injerto B1, al menos de un monómero reticulador polifuncional B12;

25 B13: del 0 al 29,5 % 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 B13 seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, metacrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter;

dando como resultado la suma de B11 + B12 + B13 justamente el 100 % en peso; y

30 B2: del 10 al 50 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21: del 50 al 100 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

35 B22: del 0 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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados;

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

C: del 0 al 90 % en peso, al menos de otro componente polimérico C, y

K: del 0 al 40 % en peso, al menos de otro componente K seleccionado de aditivos y coadyuvantes,

45 que comprende las etapas:

a) precipitar al menos un copolímero de injerto B tras la polimerización por emulsión mediante adición de una solución de precipitación que contiene al menos una sal;

50 b) deshidratar de manera mecánica el copolímero de injerto B precipitado, preferentemente por medio de centrifugación y/o filtración, obteniéndose un copolímero de injerto B con un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso;

c) secar el copolímero de injerto B deshidratado usando un gas de secado, moviéndose el copolímero de injerto B en el gas de secado y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C;

55 d) mezclar el copolímero termoplástico A, el copolímero de injerto B secado, opcionalmente el (los) otro(s) componente(s) polimérico(s) C y opcionalmente el(los) otro(s) componente(s) K.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el secado del copolímero de injerto B deshidratado en la etapa c) se realiza usando un secador de lecho fluidizado y/o un secador de flujo.

60 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el copolímero de injerto B presenta un diámetro de partícula promedio  $d_{50}$  en el intervalo de 50 a 1.000 nm.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el copolímero de injerto B contiene:

65 del 10 al 50 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión de:

B21: del 50 al 95 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, del monómero B21, y  
B22: del 5 al 50 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, del monómero B22,

5 dando como resultado la suma de B21 y B22 justamente el 100 % en peso.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el al menos un copolímero de injerto B contiene:

10 B1: del 55 al 65 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de la al menos una base de injerto B1,  
B2: del 35 al 45 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

15 B21: del 65 al 80 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B21, seleccionado de estireno y  $\alpha$ -metilestireno;  
B22: del 20 al 35 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2, de un monómero B22, seleccionado de acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo,

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

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el al menos un copolímero de injerto B contiene:

25 B1: del 50 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, de la al menos una base de injerto B1,  
B2': del 10 al 30 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2', que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21': el 100 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2', de un monómero B21', seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; así como

30 B2'': del 20 al 40 % en peso, con respecto al copolímero de injerto B, al menos de una envoltura de injerto B2'', que se obtiene mediante polimerización por emulsión en presencia de la base de injerto B1 injertada con B2' de:

35 B21'': del 50 al 95 % en peso, con respecto a la envoltura de injerto B2'', de un monómero B21'', seleccionado de estireno,  $\alpha$ -metilestireno o mezclas de estireno y al menos otro monómero seleccionado de  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

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, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados.

40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el secado en la etapa c) se realiza por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno, realizándose el secado usando un secador de lecho fluidizado y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C

45 o realizándose el secado usando un secador de flujo y presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el secado en la etapa c) se realiza por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno, realizándose el secado usando un secador de lecho fluidizado, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °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;

50 o realizándose el secado usando un secador de flujo, presentando el gas de secado una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C y ascendiendo el tiempo de permanencia promedio del copolímero de injerto B en el secador de flujo a de 1 a 300 segundos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el copolímero de injerto B secado obtenido en la etapa c) presenta un contenido en agua en el intervalo del 0,05 al 0,6 % en peso y un contenido total en monómeros residuales inferior a 200 ppm, con respecto al copolímero de injerto B seco.

60 10. Uso de un secador de lecho fluidizado y/o de un secador de flujo en la preparación de una masa moldeable termoplástica, tal como se describe en la reivindicación 1, para el secado del copolímero de injerto B, que presenta un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso, tras la polimerización por emulsión, precipitación y deshidratación mecánica del copolímero de injerto B para la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica.

65

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el secado del copolímero de injerto B se realiza en un secador de lecho fluidizado y/o un secador de flujo por medio de un gas de secado seleccionado de aire y/o nitrógeno, y el gas de secado presenta una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C.
- 5 12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** la mejora de la calidad de superficie de la masa moldeable termoplástica comprende una reducción de las alteraciones de superficie tras un almacenamiento de la masa moldeable a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C y una humedad del aire relativa en el intervalo del 65 al 100 % y/o la acción directa de agua líquida a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C sobre la superficie de la masa moldeable.
- 10 13. Uso de un secador de lecho fluidizado y/o de un secador de flujo en la preparación de una masa moldeable termoplástica tal como se describe en la reivindicación 1 para el secado del copolímero de injerto B, que presenta un contenido en agua inferior o igual al 50 % en peso, tras la polimerización por emulsión, precipitación y deshidratación mecánica del copolímero de injerto B para la reducción del contenido total en monómeros residuales en el
- 15 copolímero de injerto B.
14. Masa moldeable termoplástica que puede obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, conteniendo la masa moldeable termoplástica inclusiones de sal, y presentando al menos el 80 %, con respecto a todo el número de inclusiones de sal, de las inclusiones de sal un tamaño inferior a 0,3 mm.
- 20 15. Pieza moldeada fabricada a partir de una masa moldeable termoplástica de acuerdo con la reivindicación 14.

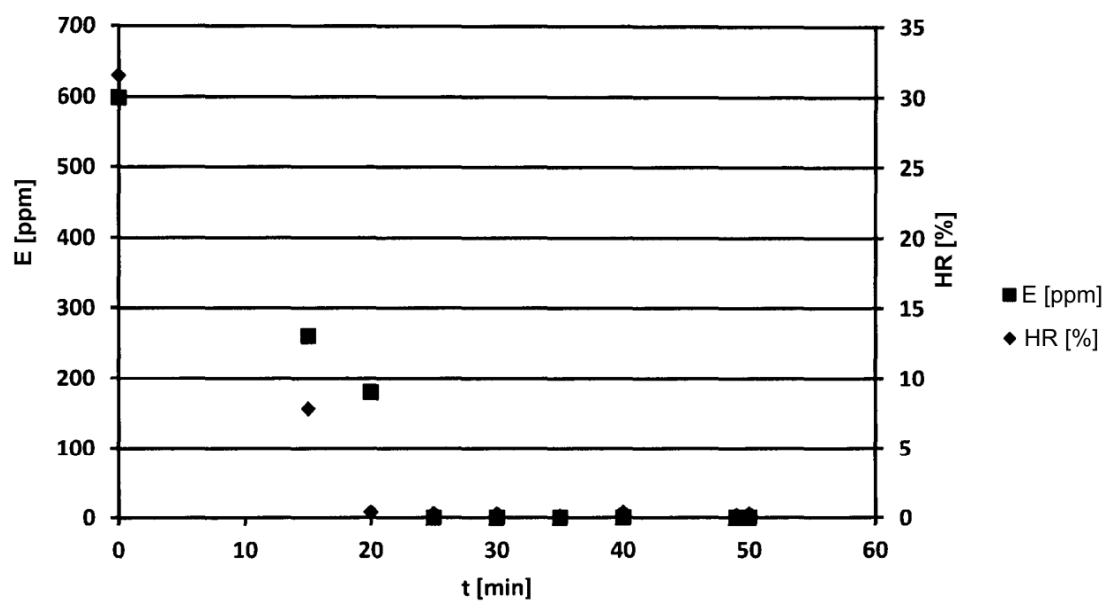


Fig. 1

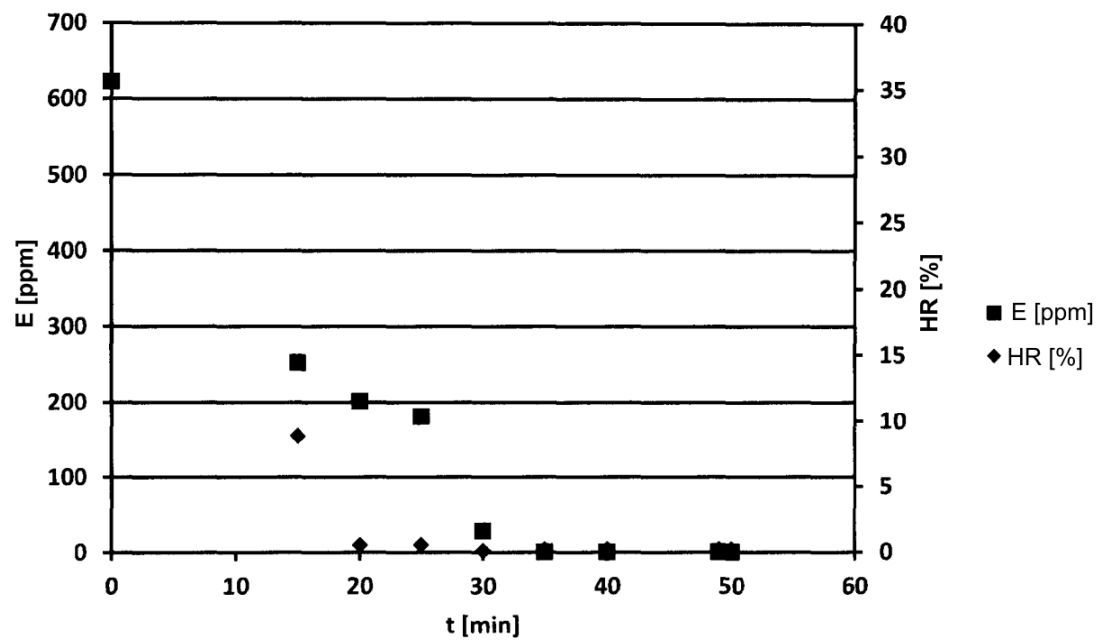


Fig. 2