

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 928**

51 Int. Cl.:

**C08F 265/04** (2006.01)

**C08F 2/26** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

**C08L 25/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2018 PCT/EP2018/084086**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019 WO19115420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2018 E 18812181 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.07.2021 EP 3724245**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica modificada al impacto con procesamiento y resistencia al impacto mejorados**

30 Prioridad:

**11.12.2017 EP 17206390**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.12.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHULZ, TOBIAS y  
MICHELS, GISBERT**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 886 928 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una composición de moldeo termoplástica modificada al impacto con procesamiento y resistencia al impacto mejorados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de moldeo termoplástica que comprende un copolímero termoplástico A, un copolímero de injerto B y opcionalmente un componente polimérico adicional C así como otros aditivos K adicionales opcionales, en donde la preparación del copolímero de injerto B se lleva a cabo mediante polimerización en emulsión, y en donde se utiliza al menos un tensioactivo S2 en la etapa de injerto de polimerización en emulsión a una concentración en volumen en el intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B obtenidas; y en donde el diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> de las partículas de látex del copolímero de injerto B está en el intervalo de 60 a 800 nm.

10 El mecanismo de polimerización en emulsión para la producción de dispersiones poliméricas, denominadas cauchos en emulsión o látex poliméricos, es ampliamente conocido en la técnica. Los látex poliméricos que se obtienen mediante polimerización en emulsión se utilizan para una amplia variedad de aplicaciones, como pinturas en emulsión, revestimientos de papel, acabados de cuero, acabados textiles y materias primas para adhesivos. 15 Adicionalmente, se conoce el uso de componentes de caucho preparados mediante polimerización en emulsión para la preparación de resinas termoplásticas modificadas por impacto.

En particular, los componentes de caucho obtenidos mediante polimerización en emulsión por injerto que tienen una base de injerto y una cubierta de injerto se utilizan en resinas termoplásticas modificadas por impacto. Típicamente, los copolímeros de injerto sólidos, que se pueden aislar de la fase acuosa después de la polimerización en emulsión por injerto, se incorporan a las composiciones de moldeo termoplásticas para mejorar la resistencia al impacto de la resina termoplástica. Por ejemplo, se conoce la incorporación de cauchos de copolímero de injerto, p. ej. cauchos de poli((met)acrilato de alquilo) entrecruzados injertados o cauchos de polibutadieno injertados, en (co)polímeros de estireno, tales como copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de (alfa)-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) para mejorar la resistencia al impacto del respectivo polímero termoplástico. Tales copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) se han utilizado durante muchos años para la producción de diversos moldes, que se pueden utilizar en muchas aplicaciones, p. ej. para el sector automotriz o electrónico. Generalmente, estos moldes modificados por impacto se pueden producir mediante la polimerización de estireno y acrilonitrilo (matriz de SAN) en presencia del látex de injerto o mezclando (p. ej., mediante extrusión) el copolímero de injerto, que se prepara en forma de látex y se aísla por separado, y la matriz termoplástica de SAN. 20 25 30

La síntesis de copolímeros de estireno-acrilonitrilo se conoce en la técnica y, por ejemplo, es descrita en el documento US 8.440.764 o por Kunststoff-Handbuch (Vieweg-Daumiller, 15 volumen V Polystyrol, Carl-Hanser-Verlag, München, 1969, página 124). La producción de copolímeros de injerto que comprenden al menos un caucho es, descrita, p. ej., en el documento EP-A 0450485, el documento DE 195034545 y el documento DE 3149358. Por ejemplo, la producción de resinas termoplásticas que comprenden al menos caucho a base de acrilato se describe en el documento US 2011/0275763. Los materiales de copolímero de acrilato de acrilonitrilo estireno (ASA) se describen, por ejemplo, en el documento WO 2007/142473 y el documento EP-B 0006503. 35

Generalmente, la polimerización en emulsión comienza a partir de una emulsión acuosa de uno o más monómeros en agua, en donde la emulsión comprende típicamente uno o más tensioactivos. La polimerización del monómero se inicia típicamente mediante un iniciador de radicales soluble en agua. Generalmente, la polimerización tiene lugar en las gotitas o micelas de monómero, así como en las partículas de polímero de látex formadas durante los primeros minutos de la polimerización. Típicamente, las partículas de látex se dispersan en el medio acuoso y están rodeadas por el tensioactivo, por lo que se reduce la coagulación de las partículas de látex. Las partículas de caucho pequeñas, que tienen un tamaño de partícula definido típicamente muy por debajo de 1 µm, normalmente se pueden producir en el tamaño deseado ajustando la concentración de tensioactivo. Típicamente, la concentración de tensioactivo en la polimerización en emulsión está por encima de la concentración micelar crítica (CMC) del tensioactivo particular. La polimerización en emulsión por injerto a menudo se lleva a cabo preparando uno o más látex de polímero como base de injerto en una primera etapa e injertando una o más cubiertas de injerto en la base de injerto mediante polimerización en emulsión de otros monómeros en presencia de la base de injerto en una segunda etapa. Durante la etapa de injerto, a menudo se añade tensioactivo adicional para estabilizar la emulsión durante el crecimiento adicional de las partículas. 40 45 50

La formación de partículas de látex coaguladas, en particular durante la etapa de injerto de la polimerización en emulsión por injerto, es un problema grave, ya que las partículas de látex coaguladas (coágulos) dan como resultado la pérdida de producto y reducen la calidad de los látex producidos y los productos procesados posteriormente.

55 Se conoce a partir del estado de la técnica filtrar látex de polímero para eliminar el coágulo. La filtración es descrita, por ejemplo, por Houben Weyl XIV/1, en Makromolekulare Stoffe 1, páginas 348 a 356 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) y también en el documento DE-A-4 126 483 y el documento US 4747959. El documento EP-B 1133529 describe copolímeros de estireno que comprenden menos de 100 ppm de partículas gruesas, que tienen un diámetro medio de 200 a 500 µm, con resistencia al impacto, estabilidad térmica, color y alargamiento a la rotura

mejorados. Según dicho documento, las partículas gruesas se eliminan mediante filtración. Sin embargo, la etapa adicional del procedimiento de filtración da como resultado la pérdida de producto y un procedimiento más complejo y costoso.

5 El documento WO 2017/055179 A1 (D1) describe un procedimiento para producir una composición de moldeo termoplástica basada en copolímeros de injerto de acrilato, en donde se utiliza un tampón de carbonato de sodio en una cantidad de 0,01 a 4 veces la cantidad molar de carbonato de sodio, con respecto a la cantidad molar de iniciador. Preferiblemente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de 0,1% a 1% en peso de un emulsionante, con respecto a la cantidad de monómeros utilizados. La concentración en volumen del tensioactivo no se menciona en D1.

10 Por tanto, existe la necesidad de procedimientos de preparación de copolímeros de injerto mejorados y fáciles, en donde se evite o al menos se reduzca la formación de partículas de látex coaguladas (coágulos) durante la polimerización en emulsión.

15 Sorprendentemente, se ha descubierto que la cantidad de coágulo formado durante la polimerización en emulsión de un látex (también denominados cauchos en lo sucesivo) se reduce cuando la concentración del tensioactivo utilizado en la etapa de injerto de la polimerización en emulsión se controla en función de la concentración en volumen (concentración de tensioactivo basada en el volumen de las partículas de látex). En particular, se ha encontrado que la cantidad de producto coagulado se minimiza utilizando una concentración en volumen de tensioactivo de más de 0,47 moles/m<sup>3</sup> y menos de 0,76 moles/m<sup>3</sup>, donde el diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> de las partículas de látex está preferiblemente en el intervalo de 60 a 800 nm. Además, se ha encontrado que se mejoran las propiedades físicas y mecánicas de las masas de moldeo termoplásticas que comprenden dicho látex optimizado.

20 La presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de una composición termoplástica de moldeo que comprende:

25 A: de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 40 a 90% en peso, más preferiblemente de 50 a 90% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos en copolímero termoplástico A, que comprende al menos un monómero vinilaromático A1 y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional;

B: de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso, más preferiblemente de 10 a 50% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un copolímero de injerto B que comprende:

30 B1: de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 55 a 90% en peso, más preferiblemente de 55 a 65% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una base de injerto B1 obtenida mediante polimerización en emulsión de:

35 B11: de 70 a 99,9% en peso, preferiblemente de 87 a 99,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, más preferiblemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, también preferiblemente únicamente acrilato de n-butilo, como monómero B11;

40 B12: de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, también preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, más preferiblemente 1 a 2,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos en entrecruzamiento polifuncional. monómero B12; preferiblemente seleccionado entre (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), más preferiblemente (met)acrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo;

45 B13: de 0 a 29,9% en peso, preferiblemente de 0 a 20% en peso, más preferiblemente de 0 a 10% en peso, también preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado B13 adicional diferente de B11 y B12, preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, (met)acrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter,

en donde la suma de B11, B12 y B13 opcional es de 100% en peso (basándose en todos los monómeros de la base de injerto B1); y

50 B2: de 10 a 50% en peso, también preferiblemente de 10 a 45% en peso, más preferiblemente de 35 a 45% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de la al menos una base de injerto B1 de:

55 B21: de 50 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 95% en peso, más preferiblemente de 65 a 80% en peso, también preferiblemente de 75 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero vinilaromático B21, preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o

mezclas de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p(para)metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (preferiblemente (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, p. ej. metacrilato de metilo o metacrilato de etilo), y

5 B22: de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 20 a 35% en peso, también preferiblemente de 20 a 25% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, seleccionado preferiblemente entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido maleico o anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimidias N-sustituidas, como N-ciclohexilmaleimida o N-fenilmaleimida);

en donde la suma total de la base de injerto B1 y la cubierta de injerto B2 es de 100% en peso;

C: de 0 a 90% en peso, preferiblemente de 0 a 50% en peso, más preferiblemente de 5 a 20% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un componente polimérico C adicional; y

15 K: de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, más preferiblemente 0,1 a 5% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un aditivo K adicional;

en donde el procedimiento abarca las etapas de:

- a) preparación de la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de los monómeros B11, B12 y B13 opcional, en donde se añade al menos un tensioactivo S1;
- 20 b) preparación del al menos un copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión del al menos un monómero B21 y B22 opcional en presencia de al menos una base de injerto B1, en donde se añade al menos un tensioactivo S2 antes, durante y/o después de la polimerización en emulsión, en donde el copolímero de injerto B se obtiene en forma de látex con un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 60 a 800 nm; y en donde la concentración en volumen de la cantidad total de tensioactivo S2 está en el intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B;
- 25 c) precipitación del copolímero de injerto B mezclando el látex del copolímero de injerto obtenido en la etapa b) con una solución de precipitación que comprende al menos una sal y/o ácido;
- d) deshidratación mecánica, lavado opcional y/o secado opcional del copolímero de injerto B precipitado obtenido en la etapa c);
- 30 e) mezcla del copolímero de injerto B precipitado obtenido en la etapa d) con el componente A y opcionalmente los componentes C y/o K, obteniéndose la composición de moldeo termoplástica.

En una realización preferida, las cantidades de los componentes A y B se suman hasta 100% en peso. En otra realización preferida, las cantidades de los componentes A y B y los componentes opcionales C y/o K se suman hasta 100% en peso. En particular, la cantidad mínima y/o máxima del copolímero termoplástico A puede adaptarse de modo que la suma de los compuestos dé como resultado 100% en peso.

En términos de la presente invención, el término (met)acrilato de alquilo, p. ej. (met)acrilato de metilo, abarca los respectivos acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo y mezclas de los mismos, p. ej. acrilato de metilo, metacrilato de metilo y mezclas de los mismos.

#### Copolímero termoplástico A

40 Preferiblemente, el copolímero termoplástico A que comprende al menos un monómero vinilaromático es una resina que está libre de cualquier polímero de tipo látex (resina sin caucho).

Preferiblemente, el copolímero termoplástico A comprende al menos 50% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos A1, seleccionados preferiblemente entre estireno, a(alfa)-metilestireno, p(para)metilestireno y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional. Adicionalmente, se prepara un copolímero termoplástico A a partir de mezclas de estireno con otros comonómeros A2. En particular, el al menos un copolímero termoplástico A, se puede seleccionar a partir de poliestireno, copolímeros de estireno, p. ej. copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN), copolímeros de a(alfa)-metilestireno, p. ej. copolímeros de a(alfa)-metilestireno y acrilonitrilo (AMSAN). En general, se puede utilizar cualquier copolímero SAN y/o AMSAN conocido en la técnica como copolímero termoplástico A dentro del objeto de la presente invención.

50 En particular, el copolímero termoplástico A se selecciona entre copolímeros SAN y/o AMSAN que comprenden menos de 36% en peso de acrilonitrilo como monómero A2, basándose en el copolímero A. Preferiblemente, el copolímero termoplástico A comprende al menos un monómero vinilaromático A1, preferiblemente estireno, en una cantidad de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 60 a 95% en peso, también preferiblemente de 65 a 90% en

peso, más preferiblemente de 65 a 70% en peso, y al menos un monómero de cianuro de vinilo A2, preferiblemente acrilonitrilo, en una cantidad de 1 al 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso, también preferiblemente de 10 a 35% en peso, más preferiblemente de 30 a 35% en peso.

En una realización preferida, el al menos un copolímero termoplástico A comprende (preferiblemente consiste en):

- 5 A1: de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 50 a 95% en peso, más preferiblemente de 60 a 90% en peso, también preferiblemente de 60 a 85% en peso, basándose en el copolímero A, del al menos un monómero vinilaromático A1, seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p(para)metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,
- 10 A2: de 1 a 50% en peso, de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso, también preferiblemente de 15 a 40% en peso, basándose en el copolímero A, del al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional, seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados.
- 15 En particular, se prefiere un copolímero termoplástico A que comprende 35% en peso o menos de acrilonitrilo, basándose en el copolímero A total.

- En una realización preferida de la invención, el al menos un monómero vinilaromático A1 es estireno o alfa-metilestireno, y el al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional es acrilonitrilo. En una realización preferida adicional de la invención, el monómero A1 es una mezcla de estireno y a(alfa)-metilestireno y el monómero
- 20 A2 es acrilonitrilo, en donde la mezcla comprende preferiblemente al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 90% en peso, basándose en la cantidad total de monómero A1, estireno.

- En una realización preferida, el copolímero termoplástico A está compuesto por los monómeros A1 y A2, en donde el al menos un monómero vinilaromático A1 se selecciona entre estireno, a(alfa)-metilestireno y mezclas de los
- 25 mismos; y el al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional es acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Son especialmente preferidos los copolímeros termoplásticos A que comprenden (preferiblemente consisten en):

- 30 A1: de 60 a 95% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso, más preferiblemente de 60 a 85% en peso, también preferiblemente de 65 a 80% en peso, basándose en el copolímero A total, del al menos un monómero vinilaromático A1, seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y a(alfa)-metilestireno; y
- A2: de 5 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, más preferiblemente de 15 a 40% en peso, también preferiblemente de 20 a 35% en peso, basándose en el copolímero A total, del al menos un
- 35 monómero etilénicamente insaturado A2 adicional, seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- En particular, el peso molecular medio ponderado ( $M_w$ ) del copolímero termoplástico A está en el intervalo de 15.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 150.000 g/mol. Por lo general, la masa molar promedio en número ( $M_n$ ) del copolímero termoplástico A suma de 15.000 a 100.000 g/mol. Preferiblemente, el peso molecular medio se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con respecto al poliestireno como
- 40 patrón y utilizando, por ejemplo, detección UV. Preferiblemente, el copolímero termoplástico A presenta un índice de viscosidad VN (determinado según DIN 53726 a 25°C, 0,5% en peso en dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g, preferiblemente de 50 a 100 ml/g, más preferiblemente de 55 a 85 ml/g.

- En una realización preferida, el copolímero termoplástico A es un copolímero SAN (copolímero de estireno y acrilonitrilo) o AMSAN (copolímero de alfa-metilestireno y acrilonitrilo), que presenta un peso molecular medio y/o
- 45 viscosidad en los intervalos mencionados anteriormente.

- El copolímero A se puede preparar mediante todos los métodos conocidos, por ejemplo, polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión o procedimiento mixto, p. ej., polimerizaciones en masa/suspensión, con o sin otros componentes. La síntesis de copolímeros termoplásticos A es posible mediante iniciación térmica o mediante la adición de iniciadores, especialmente iniciadores de radicales,
- 50 como por ejemplo peróxidos. Los copolímeros termoplásticos A adecuados se producen preferiblemente mediante polimerización en masa o en solución.

- Más preferiblemente, el copolímero termoplástico A se prepara a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno mediante polimerización en masa o en presencia de uno o más disolventes, por ejemplo, tolueno o etilbenceno. Un procedimiento de polimerización lo describen, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol) [Polystyrene], Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, páginas 122
- 55

y siguientes.

Los detalles se describen, por ejemplo, en el documento US 4.009.226 y US 4.181.788 relativo a la producción de resinas SAN y/o AMSAN mediante polimerización en masa o polimerización en solución. Adicionalmente, la síntesis de copolímero termoplástico A se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 24 20 358 y el documento DE-A 27 24 360. Los copolímeros termoplásticos adecuados también se describen en el documento DE-A 19713509.

Copolímero de injerto B

Con frecuencia, el copolímero de injerto B tiene una estructura compleja y está compuesto en esencia por una o más bases de injerto B1 y una o más cubiertas de injerto B2. Típicamente, el copolímero de injerto B se produce en forma de látex (caucho) mediante polimerización en emulsión en las etapas a) y b), en donde en primer lugar se obtienen una o más bases de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de los monómeros B11, B12 y opcionalmente B13 como se describe y después de eso se obtienen una o más cubiertas de injerto B2 mediante polimerización en emulsión por injerto de los monómeros B21 y B22 como se describe en presencia de una o más de la base de injerto B1. Preferiblemente, el látex de copolímero de injerto B se polimeriza mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. La reacción se inicia típicamente mediante iniciadores de polimerización de radicales libres solubles en agua o solubles en aceite, p. ej. peróxidos inorgánicos u orgánicos, tales como peroxodisulfato o peróxido de benzoilo, o con ayuda de sistemas iniciadores rédox. Los documentos WO 2002/10222, DE-A 28 26 925, y también EP-A 022 200 describen procedimientos de polimerización adecuados.

El al menos un copolímero de injerto B está presente en la composición de moldeo termoplástica en una cantidad de al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 15% en peso, basándose en la composición de moldeo termoplástica total.

Preferiblemente, el copolímero de injerto B se selecciona entre copolímeros de injerto de acrilato de acrilonitrilo estireno (ASA) que comprenden un caucho de poli((met)acrilato de alquilo) entrecruzado como base de injerto B1, en particular una base de injerto de poli(acrilato de butilo) entrecruzado B1.

Típicamente, la base de injerto B1 consiste en un polímero, preferiblemente un polímero al menos parcialmente entrecruzado, con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C, preferiblemente por debajo de -20°C, más preferiblemente por debajo de -40°C, en donde la temperatura de transición vítrea  $T_g$  se mide mediante análisis mecánico dinámico (DMA) utilizando una frecuencia de 1 Hz.

La al menos una cubierta de injerto B2 consiste típicamente en monómeros que se copolimerizan produciendo un polímero con una temperatura de transición vítrea o más de +20°C, preferiblemente más de +60°C. Los monómeros preferidos de la cubierta de injerto B2 (monómeros B21 y B22) se seleccionan entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, imida N-fenilmaleica y anhídrido maleico.

Los monómeros B11 preferidos para producir la base de injerto B1 son acrilatos de alquilo y/o metacrilato de alquilo (también denominados (met)acrilatos de alquilo) con 1 a 8, preferiblemente 4 a 8, estando presentes átomos de carbono en el grupo alquilo. Preferiblemente, el monómero B11 se selecciona entre acrilatos de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, seleccionados preferiblemente entre acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo y acrilato de ciclohexilo. Se prefiere especialmente acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, es más preferido acrilato de n-butilo solo o mezclado con otros monómeros B11, como monómero B11.

Para tener entrecruzamiento de los monómeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> B11 y, por lo tanto, entrecruzamiento de la base de injerto B1, los monómeros B11 se polimerizan en presencia de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, preferiblemente de 1 a 4% en peso, más preferiblemente de 1 a 2,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de uno o más monómeros de entrecruzamiento polifuncionales B12. Los monómeros B12 adecuados son especialmente monómeros de entrecruzamiento polifuncionales que pueden copolimerizarse con los monómeros mencionados, especialmente B11 y B13. Los monómeros de entrecruzamiento polifuncionales adecuados B12 comprenden dos o más, preferiblemente dos o tres, más preferiblemente exactamente dos dobles enlaces etilénicos, que preferiblemente no están conjugados 1,3. Los ejemplos de monómeros de entrecruzamiento polifuncionales adecuados B12 son (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dialiléster de diácidos carboxílicos, como p. ej. maleato de dialilo, fumarato de dialilo y ftalato de dialilo. El éster de ácido acrílico de alcohol triciclodecenílico (acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, DCPA), como se describe en el documento DE-A 1 260 135, representa también un monómero de entrecruzamiento polifuncional preferido B12.

Especialmente, el monómero de entrecruzamiento polifuncional B12 (preferiblemente utilizado para el entrecruzamiento de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) es al menos un monómero seleccionado entre (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), preferidos (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), preferiblemente entre (met)acrilato de alilo y dihidroacrilatopentadienilo.

En una realización preferida se utiliza de 1 al 2,5% en peso, preferiblemente de 1,5 a 2,1% en peso, basándose en

la base de injerto B1, de acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA) solo o en una mezcla con al menos uno de los monómeros B12 adicionales mencionados anteriormente, especialmente mezclado con (met)acrilato de alilo, como monómero B12.

5 Además, la al menos una base de injerto B1 puede comprender opcionalmente uno o más monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados B13, diferentes de B11 y B12. Los monómeros B13 se pueden seleccionar, por ejemplo, entre butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, (met)acrilato de metilo y vinilmetiléter. Preferiblemente, el monómero B13 adicional es al menos un monómero seleccionado entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, acrilonitrilo; metacrilonitrilo, (met)acrilato de metilo, isopreno, cloropreno y alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estireno.

10 En una realización preferida, el monómero vinilaromático B21 (en particular cada uno de los monómeros B21, B21' y B21") es estireno y/o  $\alpha$ (alfa)-metilestireno y el al menos un monómero etilénicamente insaturado B22 (en particular cada uno de los monómeros B22 y B22") es acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo y al menos un monómero seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida. Más preferiblemente, los monómeros B21 y B22 utilizados para la  
15 polimerización en emulsión del copolímero de injerto B son mezclas de estireno y acrilonitrilo que tienen una razón en peso de estireno a acrilonitrilo en el intervalo de 95 : 5 a 50 : 50, más preferiblemente en el intervalo de 80 : 20 a 65 : 35.

En una realización preferida, el copolímero de injerto B comprende (preferiblemente consiste en):

B1: de 55 a 75% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una base de injerto B1 obtenida mediante polimerización en emulsión de:

20 B11: de 90 a 99,9% en peso, preferiblemente de 95 a 99,5% en peso, también preferiblemente de 97 a 99,5% en peso, más preferiblemente de 97,5 a 99% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, más preferiblemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, también preferiblemente únicamente acrilato de n-butilo, como monómero B11;

25 B12: de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, también preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, más preferiblemente de 1 a 2,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero de entrecruzamiento polifuncional B12; en donde el monómero B12 se selecciona entre (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), más preferiblemente  
30 (met)acrilato de alilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo;

B13 opcionalmente hasta 9,9% en peso, preferiblemente de 0 a 9,9% en peso, más preferiblemente de 0 a 4,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado B13 adicional diferente de B11 y B12, en donde el monómero B13 se  
35 selecciona entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, (met)acrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter,

en donde la suma de B11, B12 y B13 opcional es 100% en peso (basándose en todos los monómeros de la base de injerto B1); y

40 B2: de 25 a 45% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2, preferiblemente una a tres cubiertas de injerto B2, donde al menos una cubierta de injerto B2 se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21: de 70 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, al menos un monómero vinilaromático B21, en donde el monómero B21 se selecciona entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno y mezclas de estireno y un monómero adicional seleccionado entre  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo), preferiblemente seleccionado entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y  $\alpha$ (alfa)-metilestireno o (met)acrilato de metilo, y  
45

B22: de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, en donde el monómero B22 se selecciona entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida), seleccionados preferiblemente entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo;  
50

en donde la suma total de la base o las bases de injerto B1 y la cubierta o las cubiertas de injerto B2 es 100% en peso.

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

B11: de 90 a 99,9% en peso, preferiblemente de 97 a 99,5% en peso, más preferiblemente de 97,5 a 99% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, más preferiblemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, lo más preferiblemente acrilato de n-butilo, como monómero B11; y

5 B12: de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, más preferiblemente de 1 a 2,5% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero de entrecruzamiento polifuncional B12; seleccionado entre (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA), especialmente entre (met)acrilato de alilo y/o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA);

10 en donde la suma de B11 y B12 es de 100% en peso (basándose en todos los monómeros de la base de injerto B1).

En particular, las composiciones adecuadas adicionales de la base de injerto B1, que comprenden los monómeros B11, B12 y opcionalmente B13, así como el método general para su preparación se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 28 26 925, el documento DE-A 31 49 358 y el documento DE-A 34 14 118.

15 En una realización preferida, la al menos una cubierta de injerto B2 se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de la al menos una base de injerto B1 de:

20 B21: de 50 a 95% en peso, preferiblemente de 65 a 80% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero vinilaromático B21, en donde el monómero B21 se selecciona entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y un monómero adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p(para)metilestireno, (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo), preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y a(alfa)-metilestireno o (met)acrilato de metilo, y

25 B22: de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 35% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, en donde el monómero B22 se selecciona entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, como N-cicloimida y N-fenilmalimida), preferiblemente seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

30 En particular, el copolímero de injerto B comprende una base de injerto B1, preferiblemente un caucho de poli((met)acrilato de alquilo) entrecruzado descrito anteriormente, y una o más cubiertas de injerto B2, en particular una, dos o tres cubiertas de injerto B2, que difieren en la selección y cantidad de los monómeros B21 y B22 y que se obtienen mediante polimerización en emulsión por injerto escalonado de los monómeros B21 y/o B22 en presencia de la base de injerto B1 res. en presencia de base de injerto ya injertada.

35 En una realización preferida, el copolímero de injerto B comprende al menos una base de injerto B1, preferiblemente un caucho de poli(acrilato de butilo) entrecruzado descrito anteriormente, y exactamente una cubierta de injerto B2, obtenida mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 como se describió anteriormente, especialmente estireno y acrilonitrilo, en presencia de la base del injerto B1 (injerto en una sola etapa).

40 En una realización preferida adicional, el copolímero de injerto B comprende al menos una base de injerto B1, preferiblemente un caucho de poli(acrilato de butilo) entrecruzado descrito anteriormente, y dos cubiertas de injerto B2' y B2'', en donde B2' se obtiene a partir de la polimerización en emulsión del monómero B21, especialmente estireno, en presencia de la base de injerto B1 y la cubierta de injerto B2'' se obtiene de la polimerización en emulsión posterior de los monómeros B21 y B22 como se describió anteriormente, especialmente estireno y acrilonitrilo, en presencia de la base de injerto B1 injertada con B2' (injerto de dos etapas) .

En una realización preferida (injerto de una sola etapa), el copolímero de injerto B comprende:

45 B1: de 50 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 65% en peso, más preferiblemente de 58 a 65% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una, preferiblemente exactamente una, base de injerto B1 como se describió anteriormente, en donde preferiblemente la al menos una base de injerto B1 tiene un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 60 a 200 nm, preferiblemente de 60 a 150 nm, más preferiblemente de 60 a 100 nm;

50 B2: de 30 a 50% en peso, preferiblemente de 35 a 45% en peso, más preferiblemente de 35 a 42% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de una o más, preferiblemente exactamente una cubierta de injerto B2, obtenida mediante polimerización en emulsión, en presencia de al menos una base de injerto B1, de:

55 B21: de 50 a 95% en peso, preferiblemente de 65 a 80% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso, basándose en la base de injerto B, de al menos un monómero vinilaromático B21, en donde el monómero B21 se selecciona entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y al menos un monómero

adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (metacrilato) de etilo, preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno con a(alfa)-metilestireno o (met)acrilato de metilo; y

5 B22: de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 35% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, en donde el monómero B22 se selecciona entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida), preferiblemente  
10 seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

en donde la suma total de la base de injerto B1 y la cubierta de injerto B2 es del 100% en peso.

En otra realización preferida (injerto de dos etapas B2' y B2'') el copolímero de injerto B comprende:

15 B1: de 50 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 65% en peso, más preferiblemente de 58 a 65% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una, preferiblemente exactamente una, base de injerto B1 como se describió anteriormente, en donde preferiblemente la al menos una base de injerto B1 tiene un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 200 a 800 nm, preferiblemente de 300 a 600 nm, más preferiblemente de 350 a 550 nm;

20 B2': de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, más preferiblemente de 10 a 15% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2', que se obtiene mediante polimerización en emulsión, en presencia de base de injerto B1, de B21': 100% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2', de al menos un monómero vinilaromático B21', seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o una mezcla de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo); y

25 B2'': de 20 a 40% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso, más preferiblemente de 25 a 30% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2'', que se obtiene mediante polimerización en emulsión, en presencia de base de injerto B1 injertada con B2', de:

30 B21'': de 50 a 95% en peso, preferiblemente de 65 a 80% en peso, más preferiblemente de 70 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2'', de al menos un monómero vinilaromático B21'', seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre alfa-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo), preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y a(alfa)-metilestireno o (met)acrilato de metilo; y

35 B22'': de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 35% en peso, más preferiblemente de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2'', al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida).

40 Según una realización preferida, el copolímero de injerto B es una mezcla de las realizaciones descritas anteriormente de copolímero de injerto B de una etapa y copolímero de injerto B de dos etapas (incluyendo el injerto B2' y B2'').

Más preferiblemente, los monómeros B21, B21' y B21'' son estireno o mezclas de estireno y α(alfa)-metilestireno.

45 Más preferiblemente, los monómeros B22 y B22'' son acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico, N-ciclohexilmaleimida, N-fenilmaleimida, más preferiblemente acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo y anhídrido de ácido maleico. En una realización más preferida de la invención, los monómeros B21, B21' y B21'' son estireno y los monómeros B22 y B22'' son acrilonitrilo.

50 En una realización preferida de la invención, el procedimiento de la invención cubre la síntesis de al menos dos, preferiblemente dos, tres o cuatro, copolímeros de injerto B-I y B-II diferentes, en donde los copolímeros de injerto B-I y B-II difieren en su diámetro medio de partícula D<sub>w</sub>. En esta realización preferida, el copolímero de injerto B comprende especialmente al menos dos copolímeros de injerto B-I y B-II, preferiblemente basados en bases de injerto B1 de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> entrecruzado como se describió anteriormente, en donde:

55 El copolímero de injerto B-I (caucho ASA de tamaño pequeño) tiene un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 60 a 200 nm, preferiblemente de 80 a 150 nm, más preferiblemente de 90 a 100 nm, y

El copolímero de injerto B-II (caucho ASA de tamaño grande) tiene un diámetro medio de partícula  $D_w$  en el intervalo de 300 a 800 nm, preferiblemente de 300 a 700 nm, más preferiblemente de 400 a 600 nm.

5 El copolímero de injerto B-I (caucho ASA de pequeño tamaño) se obtiene preferiblemente mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 como se describió anteriormente, en particular estireno o a(alfa)-metilestireno como B21 y acrilonitrilo como B22, en presencia de la base de injerto B1 previamente preparada (B1-I) como se describió anteriormente.

Preferiblemente, se desea que el copolímero de injerto B-II (caucho ASA de gran tamaño) tenga una distribución de tamaño de partícula estrecha, en donde la distribución de tamaño de partícula  $Q = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$  es menor de 0,3, preferiblemente menor de 0,2.

10 Las bases de injerto B1 adecuadas del polímero de (met)acrilato de alquilo  $C_1-C_8$  entrecruzado del copolímero de injerto B-II (denominado B1-II) se pueden producir de acuerdo con procedimientos conocidos para la producción de dispersiones de gran tamaño, convenientemente mediante polimerización sembrada, como se describe en el documento DE 1 911 882 para la producción de polímeros ASA. De acuerdo con este método, un látex de acrilato entrecruzado de tamaño pequeño (látex de siembra) que tiene un diámetro medio de partícula  $D_w$  de 50 a 180 nm,  
15 preferiblemente de menos de 120 nm, que se obtiene de la polimerización en emulsión de (met)acrilatos de alquilo  $C_1-C_8$  como monómeros B11, monómeros de entrecruzamiento B12 y opcionalmente otros comonómeros B13, se someten a una reacción de polimerización adicional. En particular, las condiciones de reacción se ajustan de manera que solo permitan un mayor crecimiento de las presentes partículas de látex de la semilla, sin formar nuevas partículas de látex (descritas en Journal of Applied Polymer Science, vol. 9 1965, pág. 2929 a 2938). Típicamente se  
20 utiliza un iniciador en dicho método. El tamaño de partícula del copolímero de injerto B-II (caucho de gran tamaño) resultante se puede ajustar mediante la variación de la razón de látex de siembra a monómeros. El copolímero de injerto B-II se obtiene preferiblemente mediante polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22 como se describió anteriormente, en particular estireno o a(alfa)-metilestireno como B21 y acrilonitrilo como B22, en presencia de la base de injerto B1-II preparada previamente.

25 La composición de moldeo termoplástica según la invención se puede preparar, por ejemplo, combinando los copolímeros de injerto B-I y B-II, especialmente los copolímeros de injerto B-I y B-II se mezclan en la etapa e) (mezcla de los componentes). Preferiblemente, los copolímeros de injerto B-I y B-II descritos anteriormente se preparan, precipitan y deshidratan por separado en las etapas a) a d). También es posible mezclar copolímeros de injerto látex B-I y B-II después de producirlos por separado en las etapas a) y b) y de precipitarlos juntos en la etapa  
30 c). Las siguientes etapas, tales como la deshidratación en la etapa d) y el mezclado con otros componentes en la etapa e), se pueden llevar a cabo como se describe.

La razón en peso de los copolímeros de injerto B-I y B-II se puede variar en amplios intervalos. Preferiblemente, el copolímero de injerto B es una mezcla de copolímero de injerto B-I y B-II, en donde la razón en peso de B-I: B-II es de 90:10 a 10:90, preferiblemente de 80:20 a 20:80 y más preferiblemente de 70: 30 a 35:65.

35 También es posible obtener copolímeros de injerto con diferentes tamaños de partículas, especialmente distribuciones de tamaño de partículas bimodales de 60 a 200 nm y de 300 a 800 nm, mediante procedimientos de aglomeración conocidos. Los copolímeros de injerto con partículas de tamaño grande y pequeño se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 36 15 607.

40 Además, los copolímeros de injerto B que tienen dos o más cubiertas de injerto B2 diferentes se pueden utilizar como se describió anteriormente. Adicionalmente, los copolímeros de injerto con cubiertas de injerto multicapa se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0111260 y el documento WO 2015/078751.

#### Componente Polimérico C Adicional

Opcionalmente, la composición de moldeo termoplástica comprende de 0 a 90% en peso, preferiblemente de 0 a 60% en peso, también preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, más preferiblemente de 30 a 90% en peso,  
45 basándose en la composición de moldeo total, de al menos una componente polimérico C adicional. Preferiblemente, el componente polimérico C opcional se selecciona entre policarbonatos (incluidos policarbonatos aromáticos y poliester carbonatos aromáticos), poliamidas y poliésteres, más preferiblemente de policarbonatos y poliamidas.

50 En una realización preferida, la composición de moldeo termoplástica comprende de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso, más preferiblemente de 30 a 60% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un componente polimérico P adicional seleccionado entre policarbonatos, poliamidas y poliésteres.

55 Preferiblemente, el al menos un componente polimérico C adicional es al menos un policarbonato aromático y/o al menos un poliester carbonato aromático. Los policarbonatos aromáticos y/o los poliester carbonatos aromáticos adecuados se describen en el estado de la técnica y se pueden preparar mediante procedimientos conocidos. Por ejemplo, la preparación de policarbonatos aromáticos es descrita por Schnell, en "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y en los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703

376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610 y DE-A 3 832 396. En particular, la preparación de policarbonato aromático y/o poliester carbonato aromático se lleva a cabo haciendo reaccionar difenoles, preferiblemente bisfenol A, haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y opcionalmente haluros de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente haluros de ácido bencenodicarboxílico. En particular, los policarbonatos aromáticos y los poliester carbonatos aromáticos adecuados y su preparación se describen en los documentos DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, y DE-A 3 832 396.

Los policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos utilizados como componente C pueden ser lineales o ramificados de manera conocida. Los agentes de ramificación que se pueden utilizar son cloruros de ácido carboxílico que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, descritos en el documento DE-A 2 940 024 o fenoles que son trifuncionales o más que trifuncionales.

Típicamente, los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos adecuados como componente C tienen pesos moleculares medios ponderados ( $M_w$ , medidos p. ej. mediante ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, particularmente de manera preferible de 24.000 a 32.000 g/mol.

La viscosidad relativa de la solución ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos utilizados como componente C está típicamente en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente de 1,20 a 1,32 (medido en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéster carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25°C). Los policarbonatos termoplásticos, aromáticos y poliester carbonatos se pueden emplear por sí mismos o en cualquier mezcla deseada de uno o más, preferiblemente uno a tres o uno o dos de los mismos. Más preferiblemente, solo se utiliza un tipo de policarbonato.

Preferiblemente, el policarbonato aromático utilizado como componente C es un policarbonato basado en bisfenol A y fosgeno, que incluye policarbonatos que se han preparado a partir de los correspondientes precursores o elementos esenciales sintéticos de bisfenol A y fosgeno.

También preferiblemente, el al menos un componente polimérico C adicional puede ser al menos una poliamida seleccionada entre homopoliamidas, copoliamidas y mezclas de tales poliamidas. Las poliamidas adecuadas y los métodos para su producción se conocen del estado de la técnica. En particular, las poliamidas semicristalinas adecuadas son poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de estos componentes. También se incluyen poliamidas en donde el componente ácido consiste total o parcialmente en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, el componente diamínico consiste total o parcialmente en m- y/o p-xililendiamina, hexametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforona diamina. En particular, como componente C adicional se pueden utilizar poliamidas amorfas que se obtienen por policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m- y/o p-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diamino-metilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Preferiblemente, las poliamidas adecuadas como componente C tienen una viscosidad relativa (medida en una solución al 1% en peso en m-cresol o en una solución al 1% (peso/volumen) en ácido sulfúrico al 96% en peso a 25°C) de 2,0 a 5,0, particularmente de manera preferible de 2,5 a 4,0.

Además, la composición de moldeo termoplástica puede comprender uno o más copolímeros de injerto, p. ej. copolímeros de injerto de ASA, que no se preparan según el procedimiento de la invención, en los que, por ejemplo, la concentración en volumen de tensioactivo S2 no está dentro del intervalo reivindicado. Típicamente, la composición de moldeo termoplástica puede comprender tales otros copolímeros de injerto de ASA en una cantidad de 5 a 50% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, más preferiblemente de 10 a 20% en peso, basándose en la composición de moldeo total.

#### Aditivo K adicional

La composición de moldeo termoplástica puede comprender opcionalmente de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0 a 10% en peso, también preferiblemente de 0,01 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 10% en peso, también preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un aditivo K adicional.

El componente K adicional opcional se puede seleccionar entre los aditivos y/o agentes auxiliares comúnmente conocidos para materiales plásticos. Con respecto a los agentes auxiliares y aditivos convencionales, se hace referencia a modo de ejemplo a "Plastics Additives Handbook", Ed. Gächter y Müller, 4ª edición, Hanser Publ., Múnich, 1996. Por ejemplo, el al menos un componente adicional K se puede seleccionar entre cargas, agentes de refuerzo, colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizadores, en particular estabilizadores de luz y calor, antioxidantes, absorbentes de UV (tales como estabilizadores HALS), plastificantes, modificadores de

impacto, agentes antiestáticos (p. ej., copolímeros de bloques preparados a partir de óxido de etileno-óxido de propileno, por ejemplo, productos Pluronic® de BASF SE), retardadores de llama, bactericidas, fungicidas, abrillantadores ópticos y agentes de expansión.

5 El al menos otro componente K opcional se selecciona preferiblemente entre colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizantes, en particular fotoestabilizadores, agentes antiestáticos, retardadores de llama y cargas, en particular cargas minerales. En una realización preferida, la composición termoplástica comprende de 0,01 a 10% en peso, también preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos otro aditivo K seleccionado entre colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizadores, agentes antiestáticos, retardadores de llama y cargas.

10 Además, la composición termoplástica puede comprender como componente K adicional residuos del tensioactivo S, iniciadores, tampones, etc. utilizados para la producción del copolímero de injerto B como se describe a continuación.

15 En particular, la composición de moldeo termoplástica puede comprender opcionalmente de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, de pigmentos y/o colorantes. Los pigmentos y colorantes para composiciones de caucho de copolímero de injerto, en particular composiciones de ASA, se conocen comúnmente, por ejemplo, el pigmento y/o colorantes se pueden seleccionar entre dióxido de titanio, ftalocianinas, azul ultramar, óxidos de hierro o negro de humo, y también toda la clase de pigmentos orgánicos.

20 En particular, la composición de moldeo termoplástica puede comprender opcionalmente de 0 a 3,5% en peso, preferiblemente de 0,01 a 3,5% en peso de estabilizadores típicos, en particular estabilizadores de UV. Los estabilizadores comunes para polímeros termoplásticos comprenden estabilizadores para mejorar la estabilidad térmica, que comúnmente son agentes para contrarrestar la descomposición térmica, estabilizadores de luz (estabilizadores para aumentar la resistencia a la luz) y estabilizadores para aumentar la resistencia a la hidrólisis y a los productos químicos. Son ejemplos de estabilizadores de luz adecuados varios resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos. Son ejemplos de estabilizadores adecuados fenoles con impedimento estérico, pero también vitamina E y compuestos cuya estructura es análoga a los mismos. También es adecuado el uso de estabilizadores HALS (Estabilizadores de Luz de Aminas con Impedimento Estérico), benzofenonas, resorcinoles, salicilatos y benzotriazoles.

25 Los ejemplos que se pueden mencionar de cargas, que se pueden seleccionar entre cargas en partículas o agentes reforzantes, son silicatos, sílice amorfa, silicatos de calcio, tales como wollastonita, cuarzo en polvo, mica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, bentonitas, talco, caolín, fibras de carbono o fibras de vidrio en forma de tejido de vidrio, esteras de vidrio o mechas de seda de vidrio, vidrio picado o cuentas de vidrio. En particular, como componente K adicional se puede utilizar al menos una carga en partículas (preferiblemente al menos una carga mineral).

30 Son ejemplos de agentes antiestáticos adecuados los derivados de amina, tales como N,N-bis(hidroxiálquil)alquilaminas o -alquilenaminas, alquilsulfonatos, ésteres de polietilenglicol, copolímeros compuestos de óxido de etilenglicol y de óxido de propileno, glicol y mono- y diestearatos de glicerol, y también mezclas de estos.

35 Son lubricantes o agentes de desmoldeo adecuados ácidos grasos que tienen de 12 a 30 átomos de carbono, sales y derivados de los mismos, por ejemplo, ácido esteárico y estearatos, alcohol estearílico, ésteres esteáricos, ceras de amida (p. ej., estearamidas, en particular etilen bis(estearamida) (EBS)) y ceras de poliolefina. Los lubricantes y agentes de desmoldeo particularmente adecuados son ácido esteárico, estearatos (p. ej., estearato de magnesio), etilen bis(estearamida) (p. ej., Irgawax®, Ciba, Suiza) y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la composición de moldeo termoplástica comprende de 0,05 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, basándose en la composición de moldeo termoplástica total, de al menos un lubricante o agentes de desmoldeo, más preferiblemente etilen bis(estearamida) y/o estearato de magnesio.

40 En particular, la composición de moldeo termoplástica puede comprender opcionalmente de 0 a 2% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2% en peso, de al menos un coadyuvante de procesamiento común, p. ej. seleccionado entre agentes lubricantes y de desmoldeo y agentes antiestáticos.

Etapas a) y b) de polimerización en emulsión

50 La preparación de látex de copolímero de injerto B en las etapas a) y b) según la invención se realiza mediante polimerización en emulsión. Las realizaciones habituales de la polimerización en emulsión, en modo discontinuo o continuo, son bien conocidas por los expertos en la técnica.

55 El procedimiento de la invención comprende la preparación de la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de los monómeros B11, B12 y B13 opcional, preferiblemente de los monómeros B11 y B12, en donde se añade al menos un tensioactivo S1 (etapa a). Las realizaciones preferidas de los monómeros B11, B12 y B13, así como de la base de injerto B1 se describen anteriormente.

Antes y/o durante la polimerización en emulsión en la etapa a) se pueden añadir aditivos como se describe a continuación, tales como tensioactivos, tampones de pH, iniciadores y reguladores de peso molecular. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo S1 se selecciona entre uno o más tensioactivos S como se describe a continuación.

- 5 Típicamente, el al menos un tensioactivo S1 se añade en la etapa a) en una cantidad de 0,1 al 5% en peso, preferiblemente de 0,2 al 3% en peso, particularmente de manera preferible de 0,4 a 2% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros B11, B12 y B13 utilizados en la preparación de la base de injerto B1 (etapa a).

Típicamente, la polimerización en emulsión de la al menos una base de injerto B1 (etapa a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 90°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 50 a 70°C.

- 10 Típicamente, los monómeros B11, B12 y opcionalmente B13 se añaden de una vez, de forma continua o escalonada al medio de reacción acuoso, que preferiblemente contiene al menos un tensioactivo S1 y al menos un iniciador y opcionalmente un tampón. Preferiblemente, la cantidad total de monómero B11, B12 y/u opcionalmente B13 se añaden de forma continua o escalonada dentro de un período de 10 min a 4 h, preferiblemente de 1 a 3 h. Preferiblemente, la polimerización en emulsión en la etapa a) continúa después durante un período de 10 a 120 min, preferiblemente de 30 a 100 min.

- 20 Típicamente, el contenido de sólidos del látex de base de injerto B1 obtenido en la etapa a) está en el intervalo del 15 a 40% en peso, preferiblemente de 35 a 45% en peso. Típicamente, el contenido de sólidos (p. ej., del látex de la base de injerto B1 o del látex del copolímero de injerto B) se refiere y es igual al contenido en peso de los compuestos no volátiles en la composición (p. ej., en el látex de la base de injerto B1 o en el látex del copolímero de injerto B). El contenido de sólidos es en particular igual al contenido de sólidos determinado gravimétricamente eliminando los compuestos volátiles (en particular agua), por ejemplo, mediante evaporación de 150 a 180°C durante aproximadamente 10 a 120 min en una estufa de secado.

- 25 Preferiblemente, el diámetro medio de partícula  $D_w$  del látex de la base de injerto B1 obtenido en la etapa a) está en el intervalo de 50 a 800 nm, preferiblemente de 60 a 600 nm, más preferiblemente de 60 a 200 nm, en particular preferiblemente de 60 a 150 nm, también preferiblemente de 200 a 800 nm, más preferiblemente de 300 a 500 nm. También es posible utilizar una base de injerto B1 que tenga un diámetro medio de partícula  $D_w$  en el intervalo de 50 a 200 nm, preferiblemente de 60 a 100 nm, obtenido como se describió anteriormente como un látex de siembra y polimerizar los monómeros B11 y B12 adicionales en presencia de dicho látex de siembra. En esta realización, la base de injerto B1 obtenida en la etapa a) tiene preferiblemente un diámetro medio de partícula  $D_w$  en el intervalo de 200 a 800 nm, preferiblemente de 300 a 600 nm, más preferiblemente de 350 a 550 nm.

El procedimiento de la invención comprende la preparación del al menos un copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión del al menos un monómero B21 y B22 opcional en presencia de la al menos una base de injerto B1, en donde se añade al menos un tensioactivo S2 (etapa b). Las realizaciones preferidas de los monómeros B21 y B22, así como del copolímero de injerto B se describen anteriormente.

- 35 Según el procedimiento de la invención, el copolímero de injerto B se obtiene en la etapa b) en forma de látex con un diámetro medio de partícula  $D_w$  en el intervalo de 60 a 800 nm, preferiblemente de 60 a 600 nm, más preferiblemente de 60 a 200 nm, en particular preferiblemente de 70 a 180 nm, también preferiblemente de 300 a 800 nm.

- 40 El tamaño de partícula de las partículas de látex se puede gobernar durante la síntesis por medios adecuados conocidos en la bibliografía, p. ej. documento DE-A 28 26 925.

- 45 Típicamente, la distribución del tamaño de partícula, el diámetro de partícula medio ponderado  $D_w$  y el valor de la mediana del tamaño partícula  $D_{50}$  se puede determinar utilizando una ultracentrífuga (p. ej., como describen W. Scholtan, H. Lange: en *Kolloid Z. u. Z. Polymere* 250, pág. 782 a 796 (1972)) o una centrífuga de disco (p. ej., DC 24000 de CPS Instruments Inc.). La mediana del diámetro de partícula  $D_{50}$  representa el valor de la curva de distribución del tamaño de partícula donde el 50% en vol. de las partículas (p. ej., partículas de látex de poliácrlato) tienen un diámetro menor que el valor  $D_{50}$  y el otro 50% en vol. tienen un diámetro mayor que el valor  $D_{50}$ . De manera similar, por ejemplo, los valores  $D_{90}$  proporcionan el diámetro de partícula, donde el 90% en vol. de todas las partículas tienen un diámetro menor.

- 50 El diámetro medio ponderal de las partículas  $D_w$  (o diámetro medio de partícula de Broucker), también denominado diámetro medio de partícula  $D_w$ , es un tamaño medio basándose en el peso unitario de partícula. Por ejemplo, el diámetro medio del tamaño de partícula ponderado  $D_w$  se puede proporcionar como:

$$D_w = \text{suma} (n_i \cdot D_i^4) / \text{suma} (n_i \cdot D_i^3)$$

siendo  $n_i$ : número de partículas de diámetro  $D_i$

- 55 (p.ej. G. Lagaly, O. Schulz, R. Ziemehl: *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985-1087-3, página 282, fórmula 8.3b). La suma se realiza normalmente desde el diámetro más pequeño al más grande de la distribución del tamaño

de las partículas. Debe mencionarse que, para una distribución de tamaño de partícula de partículas con la misma densidad, el diámetro del tamaño de partícula promedio en volumen es igual al diámetro medio del tamaño de partícula ponderado.

- 5 Preferiblemente, el diámetro medio de partícula ponderado  $D_w$  se puede determinar midiendo la turbidez como describe Lange, en *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, volumen 223, número 1.

Según el procedimiento de la invención, la concentración en volumen de la cantidad total de tensioactivo S2 (utilizado en todas las etapas b) de polimerización en emulsión por injerto) está en el intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,5 a 0,7 moles/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 0,55 a 0,65 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B.

- 10 En el caso de dos o más cubiertas de injerto, p. ej. copolímero de injerto B de dos etapas, incluido el injerto B2' y B2", la concentración en volumen de la suma del tensioactivo S2 añadido en todas las etapas de polimerización en emulsión por injerto está dentro del intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,5 a 0,7 moles/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 0,55 a 0,65 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B.
- 15 Típicamente, la concentración en volumen  $\vartheta$  en moles/m<sup>3</sup> (denominada  $\vartheta$  (theta) a continuación) del tensioactivo S2 se puede calcular de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\vartheta(\text{theta}) = \frac{1}{6} \cdot \frac{w(S2) \cdot \rho(B) \cdot 10^6}{M(S2)}$$

en donde

$\vartheta$  (theta) es la concentración en volumen de tensioactivo S2, expresada en moles/m<sup>3</sup>;

- 20  $w(S2)$  es la fracción de masa del tensioactivo S2 en la etapa de injerto b) con relación al contenido de sólidos del copolímero de injerto B (es decir,  $w(S2)=m(S2)/m(B)$ ),

$M(S2)$  es la masa molar del tensioactivo S2, expresada en g/mol,

$\rho(B)$  es la densidad del copolímero de injerto B, expresada en g/cm<sup>3</sup>.

Preferiblemente, la adición de tensioactivo S2 en la etapa b) se puede llevar a cabo

- 25 – antes o en paralelo a la adición de los monómeros B11 y B12;
- después de la adición de los monómeros B11 y B12; y/o
- después de que se complete la polimerización en emulsión por injerto, pero antes de la precipitación (etapa c)) del látex de copolímero de injerto.

- 30 En una realización preferida, el al menos un tensioactivo S2 se añade antes de la polimerización en emulsión en la etapa b) (polimerización en emulsión por injerto), es decir, antes de la adición de los monómeros B21 y B22, en una cantidad tal que la concentración en volumen de la cantidad total de tensioactivo S2 esté en el intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B obtenido en la etapa b).

- 35 En una realización preferida, el al menos un tensioactivo S2 se añade después de la polimerización en emulsión de la cubierta de injerto B2 (es decir, después de la polimerización en emulsión por injerto) en la etapa b), en donde el copolímero de injerto B comprende (preferiblemente consiste en):

B1: de 50 a 90% en peso, preferiblemente de 55 a 90% en peso, más preferiblemente de 55 a 65% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una base de injerto B1 como se describió anteriormente, y

- 40 B2: de 10 a 50% en peso, también preferiblemente de 10 a 45% en peso, más preferiblemente de 35 a 45% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, exactamente de una cubierta de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de la al menos una base de injerto B1 de:

- 45 B21: de 70 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero vinilaromático B21, en donde el monómero B21 se selecciona entre estireno, a(alfa)-metilestireno y mezclas de estireno y un monómero adicional seleccionado entre a(alfa)-metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo), preferiblemente seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y a(alfa)-metilestireno o (met)acrilato de metilo, y

B22: de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente

- insaturado B22, en donde el monómero B22 se selecciona entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico) e imidas de ácidos carboxílicos insaturados (p. ej., maleimida N-sustituida, como N-ciclohexilmaleimida y N-fenilmaleimida), seleccionado preferiblemente entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo;
- 5 en donde la suma total de la base o bases de injerto B1 y de la cubierta o cubiertas de injerto B2 es de 100% en peso, y en donde el copolímero de injerto B se obtiene en la etapa b) en forma de látex que tiene un diámetro medio de partícula  $D_w$  en el intervalo de 60 a 200 nm.
- 10 En una realización preferida particular el tensioactivo S2 o los tensioactivos S2 y S1 se seleccionan entre arilalquilsulfonatos y alquilsulfonatos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono, en particular sus sales de sodio o potasio, la solución de precipitación comprende al menos una sal de magnesio, preferiblemente sulfato de magnesio,
- 15 y la concentración del tensioactivo S2 se selecciona de modo que la razón en peso de azufre (S) a magnesio (Mg), denominada  $w(S) : w(Mg)$ , en la composición de moldeo termoplástica obtenida en el procedimiento de la invención, esté por debajo de 2,6, preferiblemente en el intervalo de 1 a 2,5, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,5.
- Típicamente, la polimerización en emulsión del al menos un copolímero de injerto B (etapa b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 90°C, preferiblemente de 30 a 80°C, más preferiblemente de 50 a 70°C.
- 20 Típicamente, el monómero B21 y opcionalmente B22 se añaden de una vez, de forma continua o escalonada al medio de reacción acuoso, que contiene al menos una base de injerto B1 y preferiblemente al menos un tensioactivo S2 y al menos un iniciador y opcionalmente un tampón. Preferiblemente, la cantidad total de monómero B21 y opcionalmente B22 y/o B13 se añade de forma continua o escalonada dentro de un período de 10 minutos a 4 horas, preferiblemente de 1 a 3 horas. Preferiblemente, la polimerización en emulsión en la etapa b) continúa
- 25 después de la adición de monómeros durante un período de 10 a 120 min, preferiblemente de 30 a 100 min.
- Típicamente, el contenido de sólidos del látex de copolímero de injerto B obtenido en la etapa b) está en el intervalo del 15 a 40% en peso, preferiblemente de 35 a 45% en peso. Típicamente, el contenido de sólidos se determina como se describió anteriormente.
- 30 Típicamente, la polimerización en emulsión por injerto para preparar la al menos una cubierta de injerto B2 (p. ej., B2' y B2'') (etapa b)) se lleva a cabo convenientemente en el mismo recipiente que la polimerización en emulsión para preparar la al menos una base de injerto B1 (etapa a)).
- Antes y/o durante las etapas de polimerización en emulsión a) y b) se pueden añadir aditivos, tales como tensioactivos S1 y S2, tampones de pH e iniciadores.
- 35 Los tensioactivos, tampones e iniciadores adecuados se describen en los documentos WO 2015/150223 y WO 2015/078751.
- Además, se puede utilizar un regulador de peso molecular para la preparación de la al menos una base de injerto B1 y/o para la preparación del al menos un copolímero de injerto B. Preferiblemente, se utiliza un regulador de peso molecular en una cantidad de 0,01 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 1% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados para la polimerización en emulsión. Los reguladores de peso molecular
- 40 adecuados son, por ejemplo, alquilmercaptanos, como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano; a(alfa)-metilestireno dimérico y terpinolenos.
- Los iniciadores adecuados para producir la base de injerto B1 y/o para la polimerización en emulsión de al menos un copolímero de injerto B son iniciadores arbitrarios comúnmente conocidos por los expertos en la técnica. Preferiblemente se utiliza como iniciador al menos un compuesto de peróxido orgánico y/o inorgánico (que comprende al menos un grupo peróxido R-O-O-H y/o R-O-O-R). Se pueden utilizar especialmente sales de peróxido
- 45 inorgánicas, como persulfato, perfosfato o perborato, de aluminio, sodio o potasio. Los más preferidos son los persulfatos de sodio y potasio.
- En una realización preferida de la invención, se utiliza una sal de peróxido inorgánico, preferiblemente una sal de persulfato inorgánico, preferiblemente persulfato de sodio y/o persulfato de potasio, como iniciador para la
- 50 polimerización en emulsión del copolímero de injerto B.
- Típicamente, el al menos un iniciador se añade durante la polimerización en emulsión en la etapa a) y/o b) en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 0,2% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados en la respectiva etapa de polimerización en emulsión (etapa a) y/o b)).

En una realización preferida, la preparación de la base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión en la etapa a) y/o la preparación del copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión en la etapa b) se lleva a cabo mediante la adición de al menos un persulfato como iniciador, en donde el iniciador se añade en la etapa a) y/o b) en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,05 a 0,5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 0,35% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados en la respectiva etapa de polimerización en emulsión.

Típicamente se utiliza un tampón adecuado para producir copolímero de injerto B, p. ej. carbonato de sodio o bicarbonato de sodio.

En una realización preferida, los monómeros, especialmente los monómeros B21 y B22 de la al menos una cubierta de injerto B2, se pueden añadir a la mezcla de reacción de una vez o de forma continua o escalonada en varias etapas, preferiblemente de forma continua, durante polimerización. Cuando se añaden monómeros B21 y/o B22 en varias etapas (en donde las etapas difieren en la selección de monómeros, cantidades de monómeros y/o proporción de monómeros) típicamente se obtiene una cubierta de injerto B2 de múltiples capas. Especialmente para la preparación de la al menos una cubierta de injerto B2, los monómeros B21 y B22 se añaden por separado o en forma de una mezcla de monómeros de forma continua a la al menos una base de injerto B1, en las cantidades y proporciones adecuadas. Típicamente, los monómeros en ambas etapas a) y b) se añaden de una manera conocida por un experto en la técnica.

Generalmente, la temperatura durante la polimerización en emulsión del copolímero de injerto B (etapas a) y b)) es de 25 a 160°C, preferiblemente de 40 a 90°C. Típicamente, la gestión de la temperatura se puede aplicar durante la reacción, como un procedimiento isotérmico. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo de manera que la diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción sea inferior a 20°C, preferiblemente inferior a 15°C y más preferiblemente inferior a 5°C.

Preferiblemente, el al menos un látex de copolímero de injerto B obtenido después de la etapa b) comprende menos de 0,1% en peso, preferiblemente menos de 0,08% en peso, basándose en el contenido de sólidos total del copolímero de injerto B, de partículas de látex coaguladas (coágulo).

#### Tensioactivo S

En términos de la presente invención, un tensioactivo es un compuesto que reduce la tensión superficial de la fase acuosa. Generalmente, un tensioactivo y/o un coloide protector ayudan a estabilizar una dispersión, en particular una suspensión, una emulsión o una suspoemulsión contra la sedimentación. Los agentes tensioactivos utilizados como tensioactivos S (en particular S1 y S2) son preferiblemente compuestos, que tienen pesos moleculares por debajo de 5.000 g/mol, preferiblemente por debajo de 2.000 g/mol. Pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Preferiblemente, se utilizan compuestos iónicos, más preferiblemente compuestos aniónicos, comúnmente conocidos como tensioactivos como tensioactivo S.

El al menos un tensioactivo S, en particular el tensioactivo S1 y/o S2, se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 al 5% en peso, preferiblemente de 0,2 al 3% en peso, particularmente de manera preferible de 0,4 a 2% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados en la respectiva etapa de polimerización en emulsión (etapa a) o etapa b)).

Típicamente, el tensioactivo S1 y S2 se pueden seleccionar independientemente entre sí, preferiblemente entre los tensioactivos descritos a continuación. Más preferiblemente, los tensioactivos S1 y S2 añadidos en la etapa a) y b) son el mismo tensioactivo.

En una realización preferida, el tensioactivo S1 utilizado para la polimerización en emulsión de la al menos una base de injerto B1 y/o el tensioactivo S2 utilizado para la polimerización en emulsión por injerto del al menos un copolímero de injerto B se seleccionan entre tensioactivos aniónicos. Preferiblemente, los tensioactivos S1 y/o S2 se seleccionan entre ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilalquilsulfónicos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, arilalquilsulfonatos, ácidos grasos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados, así como ácido abiético alcalino desproporcionado o hidratado o ácidos de aceite de sebo o mezclas de los mismos. Preferiblemente se utilizan los tensioactivos S1 y/o S2 que comprenden grupos carboxílicos, p. ej. sales de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, ácido abiético desproporcionado o ácidos de aceite de sebo, tensioactivos según DE-OS 36 39 904 y DE-OS 39 13 509.

Ejemplos de tensioactivos adecuados S1 y S2 son mono-, di- y trialquifenoles etoxilados que tienen de 4 a 9 átomos de carbono en el radical alquilo y un grado de etoxilación (índice OE) de 3 a 50, alcoholes grasos etoxilados que tienen de 8 hasta 36 átomos de carbono en el radical alquilo y un índice OE de 3 a 50, alcoholes grasos sulfonatos, sulfosuccinatos, éter sulfonatos, jabones de resina, y también las sales de metales alcalinos o de amonio de alquilsulfonatos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo y sales de ácidos grasos superiores que tienen de 10 a 30 átomos de carbono en el radical alquilo. Otros tensioactivos adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 192-206.

Otros tensioactivos aniónicos S adecuados son éteres de bis(ácido fenilsulfónico) y sus sales de metales alcalinos o

de amonio, en donde estos llevan un grupo alquilo  $C_4-C_{24}$  en uno o ambos anillos aromáticos. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento US 4.269.749.

5 En una realización preferida, el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 son uno o más tensioactivos aniónicos, seleccionados entre ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilalquilsulfónicos (en particular ácidos alquilbencenosulfónicos, tales como ácido dodecylbencenosulfónico), ácidos grasos y sales de los mismos, preferiblemente sus sales de sodio o potasio, que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 son uno o más compuestos seleccionados entre sales de sodio o potasio de arilalquilsulfonatos, alquilsulfonatos y ácidos grasos que tienen de 10 a 18 átomos de carbono.

10 El al menos un tensioactivo S1 y/o S2 se puede seleccionar entre ácidos grasos, en particular ácidos grasos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono y sus sales de sodio y potasio. Más preferiblemente, el tensioactivo C es al menos un ácido graso seleccionado entre ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y sus sales de sodio y potasio.

15 En una realización preferida, el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 se selecciona entre ácidos alquilsulfónicos  $R-S(=O)_2-OH$  y sales de los mismos, preferiblemente sales de sodio y potasio, en particular se selecciona entre ácidos alquilsulfónicos y sales de los mismos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada R de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono. Por ejemplo, el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 se puede seleccionar entre ácido sulfónico de parafina y ácido dodecilsulfónico.

20 En una realización preferida, el tensioactivo S2 o los tensioactivos S2 y S1 se seleccionan entre arilalquilsulfonatos y alquilsulfonatos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada de 5 a 30, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 10 a 18, átomos de carbono, en particular sales de sodio o potasio de los mismos.

25 En otra realización preferida, el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 o la forma activa del tensioactivo S1 y/o S2 se preparan in situ a partir de un alquilsulfonato, arilalquil-sulfonato o un ácido graso con un hidróxido de metal alcalino mediante conversión en la sal correspondiente, que es activa como tensioactivo en la dispersión. En lugar de hidróxidos de metales alcalinos, también se pueden utilizar carbonatos de metales alcalinos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos. Preferiblemente, el al menos un tensioactivo S es al menos un ácido graso, preferiblemente seleccionado entre ácido oleico, ácido esteárico y ácido palmítico, que se convierte en la sal de sodio o potasio correspondiente.

Etapa de precipitación c)

30 El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica comprende la etapa c) de precipitación del copolímero de injerto B mezclando el látex del copolímero de injerto B obtenido en la etapa b) con una solución de precipitación que comprende al menos una sal y/o ácido. Típicamente, el látex de copolímero de injerto B obtenido en la etapa c) se precipita utilizando una solución de precipitación que comprende al menos una sal o al menos una sal y al menos un ácido. Las sales preferidas se seleccionan entre sulfato de magnesio, cloruro de calcio; sulfato de magnesio monohidratado (kieserita  $Mg[SO_4] \cdot H_2O$ ), sulfato de magnesio pentahidratado (pentahidrato  $Mg[SO_4] \cdot 5H_2O$ ), sulfato de magnesio hexahidratado (hexahidrita  $Mg[SO_4] \cdot 6H_2O$ ) y sulfato de magnesio heptahidratado (epsomita,  $Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$ ). Los ácidos preferidos se seleccionan entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido acético.

40 En una realización particularmente preferida, la solución de precipitación comprende al menos una sal de magnesio, preferiblemente sulfato de magnesio. Por ejemplo, la solución de precipitación se puede preparar utilizando sulfato de magnesio anhidro, sulfato de magnesio monohidrato (kieserita  $Mg[SO_4] \cdot H_2O$ ), sulfato de magnesio pentahidratado (pentahidrato  $Mg[SO_4] \cdot 5H_2O$ ), sulfato de magnesio hexahidratado (hexahidrita  $Mg[SO_4] \cdot 6H_2O$ ).

45 Típicamente, la solución de precipitación utilizada en el procedimiento de la invención se prepara mezclando agua con al menos una sal o una solución saturada de la sal y/o al menos un ácido. Típicamente, la solución de precipitación comprende de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,2 a 1% en peso de la al menos una sal y/o al menos un ácido.

50 Por ejemplo, en primer lugar, se proporciona la solución de precipitación, p. ej. en un tanque de precipitación, a continuación, se añade el copolímero de injerto B a la solución de precipitación con agitación, y después de eso, opcionalmente, se calienta la mezcla de precipitación obtenida. Típicamente, la precipitación en la etapa c) se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40°C a 150°C, preferiblemente de 60 a 95°C.

Preferiblemente, el contenido de sólidos total del látex de copolímero de injerto B utilizado en la etapa c) está en el intervalo del 5 a 45% en peso, preferiblemente de 10 a 40% en peso, más preferiblemente de 15 a 40% en peso.

En particular, los detalles de una etapa de precipitación adecuada en el procedimiento de la invención se describen, por ejemplo, en el documento WO 2017/211783 o en el documento WO 2018/060111 (páginas 24-25 y 38-39).

55 Etapa de deshidratación d)

El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica abarca la etapa d), en donde el copolímero de injerto B precipitado obtenido en la etapa c) se deshidrata mecánicamente, se lava opcionalmente y/o se seca opcionalmente.

- 5 Típicamente, el copolímero de injerto B precipitado se deshidrata al menos parcialmente, en particular mediante centrifugación y/o filtración. Preferiblemente, el copolímero de injerto B precipitado se deshidrata mecánicamente al menos parcialmente y se separa de la fase acuosa utilizando una centrífuga.

Típicamente, el copolímero de injerto B obtenido después de la deshidratación mecánica en la etapa d) tiene un nivel de humedad residual en el intervalo de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 20 a 40% en peso, más preferiblemente de 25 a 35% en peso, basándose en el copolímero de injerto B.

- 10 El nivel de humedad residual se refiere a la cantidad de agua proporcionada en % en peso, basada en el copolímero B de injerto húmedo total. Típicamente, el nivel de humedad residual se puede determinar utilizando un aparato adecuado, tal como una balanza de secado. Típicamente, la muestra se seca durante un período determinado siempre que se mantenga un nivel de peso constante. Por ejemplo, el nivel de humedad residual se puede determinar en el Analizador Halógeno de Humedad HR73 de Mettler-Toledo, a 180°C, manteniendo un peso constante durante 30 segundos.

En una realización preferida adicional, el copolímero de injerto B se lava una o varias veces después de la deshidratación mecánica en donde el copolímero de injerto B separado se pone en contacto con agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico polar miscible con agua (etapa de lavado opcional). Después de lavar, el copolímero de injerto B se separa típicamente del agua, p. ej. mediante centrifugación.

- 20 Opcionalmente, el copolímero de injerto B deshidratado o deshidratado y lavado se puede secar, por ejemplo, utilizando un secador de armario u otro aparato de secado conocido común, tal como un secador ultrarrápido o un secador de lecho fluidificado. El copolímero de injerto B también se puede secar como se describe en el documento DE-A 19907136. Típicamente, la etapa de secado opcional se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 50 a 160°C.
- 25 Preferiblemente, el copolímero de injerto B obtenido en la etapa d) está en forma de un polvo de látex de polímero seco que tiene un nivel de humedad residual de menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso después.

- 30 También es adecuado mezclar el copolímero de injerto B en la etapa e) en forma de miga húmeda (sin etapa de teñido) con un nivel de humedad residual del 1 al 40% en peso, en particular del 20 a 40% en peso, después de lo cual el secado completo de los copolímeros de injerto tiene lugar durante el procedimiento de mezclado (etapa e). Por ejemplo, el copolímero de injerto B se puede secar como se describe en el documento EP-A 0 735 077, en donde el copolímero de injerto B precipitado y deshidratado se extruye directamente incluyendo la adición del componente A y opcionalmente los componentes C y/o K y en donde el agua residual del copolímero de injerto deshidratado se elimina completamente como vapor o parcialmente como vapor y parcialmente en forma líquida.

- 35 Etapa de mezclado e)

El procedimiento de la invención para producir una composición de moldeo termoplástica comprende la etapa e), en donde el copolímero de injerto B (en particular el polvo de copolímero de injerto seco) obtenido en la etapa d) se mezcla con el al menos un copolímero termoplástico A y opcionalmente con los componentes C y/o K adicionales, en donde la mezcla se puede realizar de forma sucesiva o simultánea.

- 40 Los expertos en la técnica conocen métodos y dispositivos para mezclar el copolímero de injerto B con otros polímeros y/u otros componentes seleccionados entre los aditivos y agentes auxiliares mencionados anteriormente. Típicamente, la etapa e) comprende la mezcla en estado fundido y/o la extrusión en estado fundido y se puede llevar a cabo utilizando una o más amasadoras, extrusoras y/o tornillos de doble eje.

- 45 Preferiblemente, el mezclado en la etapa e), en particular el mezclado del copolímero de injerto B seco, el copolímero termoplástico A y los componentes K adicionales opcionales, se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 200 a 300°C.

En particular, los detalles de la etapa de mezclado adecuada en el procedimiento de la invención se describen en el documento WO 2017/211783 o en el documento WO 2018/060111 (páginas 31 y 41).

- 50 En una realización preferida, la composición de moldeo termoplástica obtenida mediante el procedimiento de la invención presenta una resistividad superficial específica, determinada según IEC 62631-3-2:2015, en el intervalo de  $6,4 \cdot 10^{14}$  a  $9,14 \cdot 10^{14}$  Ohm, preferiblemente en el intervalo de  $7 \cdot 10^{14}$  a  $9 \cdot 10^{14}$  Ohm, más preferiblemente en el intervalo de  $7,5 \cdot 10^{14}$  a  $8,5 \cdot 10^{14}$  Ohm.

Las composiciones termoplásticas de la invención se pueden utilizar para producir piezas formadas mediante cualquier método comúnmente conocido, p. ej., moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado. Por ejemplo,

las piezas formadas se pueden seleccionar entre placas, productos semielaborados, películas, fibras y espumas. En particular, dichas piezas moldeadas se pueden utilizar, por ejemplo, en el sector del automóvil, p. ej. en la construcción de carrocerías para vehículos, para el interior de automóviles. Los materiales moldeados de la invención se pueden emplear, en particular, en la construcción de barcos, aviones o trenes, en particular como  
 5 piezas de revestimiento, componentes de guardabarros interiores, tableros de instrumentos, construcción de carcasas para asientos, mamparos. Además, también son concebibles aplicaciones no automotrices de los materiales moldeados de la invención, p. ej. placas de encofrado, elementos de revestimiento, carcasas de soporte y componentes de cubiertas.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

## 10 Ejemplos experimentales

### 1. Preparación de copolímero de injerto B

El látex básico de poli(acrilato de butilo) (base de injerto B1) que se utiliza en los siguientes ejemplos 1.1 a 1.3 se produjo utilizando la misma receta (véase el ejemplo 1.1) con un diámetro de partícula  $D_w$  de aproximadamente 75 nm. Una mezcla de alquil( $C_{12}$ - $C_{18}$ )sulfonatos sodio primarios y secundarios con una longitud de cadena media  $C_{15}$  y  
 15 un peso molecular medio  $M = 288,84$  g/mol se utiliza como tensioactivo S1 (preparación de la base de injerto B1) y como tensioactivo S2 (etapa de injerto). Se varió la concentración en volumen (determinada según el ejemplo 3.3) del tensioactivo S2 añadido durante la etapa de injerto, es decir, la polimerización en emulsión de los monómeros B21 y B22. La cantidad de coágulo en los látex del copolímero de injerto B se determinó como se describe en el ejemplo 3.2. Las cantidades y los resultados se resumen en la Tabla 1.

#### 20 1.1 Componente B-1

En una primera etapa se preparó un látex básico de poli(acrilato de butilo) (base de injerto B1) como se describe a continuación:

El recipiente de reacción se cargó con 86,12 partes en peso de agua desmineralizada, 0,61 partes en peso del tensioactivo S1 (sal sódica de ácido sulfónico de parafina  $C_{12}$ - $C_{18}$ ,  $M = 288,84$  g/mol) y 0,23 partes en peso de bicarbonato de sodio. Cuando la temperatura en el recipiente de reacción alcanzó los  $59^\circ\text{C}$ , se añadieron 0,18 partes en peso de persulfato de potasio, disueltas en 5 partes en peso de agua desmineralizada. Se añadió una mezcla de 59,51 partes en peso de acrilato de butilo (monómero B11) y 1,21 partes en peso de acrilato de triciclodecenilo (acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, DCPA) (monómero B12) en un período de 210 min. Posteriormente, la reacción continuó durante 60 min. Finalmente, la dispersión de polímero tenía un contenido de sólidos total del 39,6% y las partículas de látex tenían un diámetro medio de partícula  $D_w$  de 75 nm. El tamaño de partícula se determinó por turbidez como se describe en el ejemplo 3.1.  
 25  
 30

Posteriormente, se obtuvo la cubierta de injerto B2 mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en presencia del látex de caucho básico de poli(acrilato de butilo) (base de injerto B1). Se añadió al recipiente de reacción una cantidad de 152,87 partes en peso del látex básico descrito anteriormente junto con 90,37 partes en peso de agua desmineralizada, 0,11 partes en peso del tensioactivo S2 (sal sódica de ácido sulfónico de parafina  $C_{12}$ - $C_{18}$ ) y 0,16 partes en peso de persulfato de potasio, disuelto en 5,22 partes en peso de agua desmineralizada.  
 35

En un período de 190 min se añadió una mezcla de 77% en peso de estireno y 23% en peso de acrilonitrilo, en donde en una primera etapa se agregan 6,49 partes de estireno y 1,94 partes de acrilonitrilo en 20 min, seguido de 20 min de tiempo de espera, después de eso se añaden 24,69 partes de estireno y 7,37 partes de acrilonitrilo en 150 minutos. La adición de monómero tiene lugar a una temperatura de  $61^\circ\text{C}$ , seguida de un tiempo de postpolimerización de 60 min a  $65^\circ\text{C}$ . Se obtuvo una dispersión polimérica (componente B-1) con un contenido de sólidos total del 39,5%. Las partículas de látex tenían un diámetro medio de partícula  $D_w$  de 87 nm (determinado mediante turbidez). Se determinó que el coágulo, como se describe en el ejemplo 3.2, representaba 0,058% en peso, basándose en el contenido de sólidos total del látex del copolímero de injerto B.  
 40

#### 45 1.2 Componente B-2 (ejemplo comparativo)

Se añadió al recipiente de reacción una cantidad de 152,87 partes en peso del látex de caucho básico de poli(acrilato de butilo) (base de injerto B1) como se describe en el ejemplo 1.1 junto con 90,37 partes en peso de agua desmineralizada, 0,08 partes en peso del tensioactivo S2 y 0,16 partes en peso de persulfato de potasio, disuelto en 5,22 partes en peso de agua desmineralizada.

En un período de 190 min se añadió una mezcla de 77% en peso de estireno y 23% en peso de acrilonitrilo, en donde en una primera etapa se añaden 6,49 partes de estireno y 1,94 partes de acrilonitrilo en 20 min, seguido de 20 min de tiempo de espera, después de eso, se añaden 24,69 partes de estireno y 7,37 partes de acrilonitrilo en 150 minutos. La adición de monómero tiene lugar a una temperatura de  $61^\circ\text{C}$ , seguida de un tiempo de postpolimerización de 60 min a  $65^\circ\text{C}$ . Se obtiene una dispersión polimérica (componente B-2) con un contenido de sólidos total de 39,5% en peso. Las partículas de látex tenían un diámetro medio de partícula  $D_w$  de 91 nm determinado por la turbidez como se describe en el ejemplo 3.1. Como se describe en el ejemplo 3.2, se determinó  
 50  
 55

que el coágulo representaba 0,128% en peso, basándose en el contenido de sólidos total del látex de copolímero de injerto B.

### 1.3 Componente B-3 (ejemplo comparativo)

5 Se añadió al recipiente de reacción una cantidad de 152,87 partes en peso del látex de caucho básico de poli(acrilato de butilo) (base de injerto B1) como se describe en el ejemplo 1.1 junto con 90,37 partes en peso de agua desmineralizada, 0,12 partes en peso de la sal sódica de ácido sulfónico de parafina C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> (M=288,84 g/mol) y 0,16 partes en peso de persulfato potásico, disuelto en 5,22 partes en peso de agua desmineralizada.

10 En un período de 190 min se añadió una mezcla de 77% en peso de estireno y 23% en peso de acrilonitrilo, en donde en una primera etapa se añaden 6,49 partes de estireno y 1,94 partes de acrilonitrilo en 20 min, seguido de 20 min de tiempo de espera, después de eso, se añaden 24,69 partes de estireno y 7,37 partes de acrilonitrilo en 150 minutos. La adición de monómero tiene lugar a una temperatura de 61°C, seguida de un tiempo de postpolimerización de 60 min a 65°C. Se obtuvo una dispersión polimérica (componente B-3) con un contenido de sólidos total de 39,5% en peso. Las partículas de látex tenían un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> de 91 nm determinado por la turbidez como se describe en el ejemplo 3.1. Se determinó que el coágulo, como se describe en el ejemplo 3.2, representaba 0,106% en peso, basándose en el contenido de sólidos total del látex de copolímero de injerto B.

Tabla 1: Látex de copolímero de injerto ASA

	Unidad	Ej.-1.1 (De la invención)	Ej.-1.2 (Comparativo)	Ej.-1.3 (Comparativo)
Copolímero de injerto		B-1	B-2	B-3
Conc. en Volumen S2 (g)	moles/m <sup>3</sup>	0,69	0,47	0,76
Coágulo	% en peso	0,058	0,128	0,106

20 Sorprendentemente, se encontró que para una concentración en volumen del alquil sulfonato de sodio (tensioactivo S2) de más de 0,43 moles/m<sup>3</sup>, así como para concentraciones en volumen inferiores a 0,69 moles/m<sup>3</sup> se observan cantidades muy bajas de coágulo después de la preparación de látex de copolímero de injerto. Aproximadamente el doble de la cantidad de coágulo se encuentra en los ejemplos comparativos Ej.-II (con relación a B-2) y Ej.-III (con relación a B-3). La menor cantidad de coágulo reduce significativamente el esfuerzo de limpieza en la planta.

### 1.4 Etapa de precipitación

25 Cada uno de los látex de copolímero de injerto B obtenidos en los ejemplos 1.1 a 1.3 se coaguló por separado en una solución de sulfato de magnesio. Cada uno de los látex del copolímero de injerto B obtenido en los ejemplos 1.1 a 1.3 se dosificó en un tanque agitado junto con una solución de sulfato de magnesio (18% en peso) a una temperatura de aproximadamente 88°C. La concentración de sulfato de magnesio, basada en la fase acuosa total en el tanque, fue de aproximadamente 0,8% en peso y la concentración de los copolímeros de injerto (B-1, B-2 o B-3), calculada como sólido y basada en el contenido total de componentes en el tanque fue aproximadamente de 18% en peso.

Cada uno de los copolímeros de injerto B-1, B-2 o B-3 precipitados se separó por filtración, se lavó dos veces con 21 l de agua y se secó en un horno de laboratorio (2 días, 60-70°C) después de eso. Se obtuvieron los componentes de copolímero de injerto (polvo de copolímero de injerto) B-1, B-2 y B-3 con un contenido de agua <1% en peso.

## 35 2. Preparación de composiciones de moldeo termoplásticas

2.1 Cada uno de los componentes de copolímero de injerto B-1, B-2 y B-3 (polvos de copolímero de injerto) obtenidos en el ejemplo 1 se mezclaron con el componente

A-1: Luran VLP (copolímero de estireno y acrilonitrilo con 35% en peso de acrilonitrilo y un índice de viscosidad VN de 80 ml/g (determinado según DIN 53726 a 25°C, 0,5% en peso en dimetilformamida),

40 para obtener una composición de moldeo termoplástica. Se utilizó una extrusora Coperion ZSK 25 para la mezcla en estado fundido de los componentes A y B, en donde la temperatura de la masa estaba en el intervalo de 220 a 250°C. Las cantidades de los componentes B-1/B-2/B-3 y A-1 se proporcionan en la tabla 2 a continuación.

2.2 Las probetas de las composiciones termoplásticas de moldeo utilizadas para ensayos mecánicos y otros métodos de ensayo se obtuvieron mediante moldeo por inyección utilizando una máquina Arburg en condiciones normalizadas, es decir, 250°C a 270°C de temperatura de fusión, 70°C de temperatura de la herramienta.

2.3 Las composiciones y los resultados de las pruebas (determinados según los ejemplos 3.4 a 3.6) se resumen en la siguiente tabla 2:

Tabla 2: Composición termoplástica de moldeo y resultado de la prueba

		Ej. 2.1a (De la invención)	Ej.-2.1 b (comparativo)	Ej.-2.1 c (comparativo)
A-1	% en peso	50	50	50
B-1	% en peso	50	-	-
B-2	% en peso	-	50	-
B-3	% en peso	-	-	50
a <sub>k</sub> Resistencia al impacto Charpy con muescas	kJ/m <sup>2</sup>	47,5	38,4	38,7
Resistividad superficial especif.	Ohm	8,05*10 <sup>14</sup>	9,15*10 <sup>14</sup>	6,39*10 <sup>14</sup>
razón en peso		2,1	2,8	2,6
w (S) / w (Mg)				

Se encontró que el copolímero de caucho de injerto B-1, producido de acuerdo con la invención y combinado en la matriz SAN (componente A-1), produce una composición de moldeo termoplástica que muestra una resistencia al impacto Charpy con muescas más alta en comparación con los copolímeros de caucho de injerto B-2 y B-3 (ejemplos comparativos).

Además del intervalo específico de concentración volumétrica  $\vartheta$  (theta) del tensioactivo S2 (véase la tabla 1), se puede utilizar la resistividad superficial específica de la composición termoplástica de moldeo que comprende los componentes A y B y la razón másica de azufre a magnesio en las composiciones de moldeo termoplásticas como característica para diferenciar las muestras, es decir, para caracterizar el resultado de la optimización de la concentración de tensioactivo. De acuerdo con esto, las masas de moldeo termoplásticas de la invención muestran una resistividad superficial en el intervalo de  $6,4 \cdot 10^{14}$  a  $9,14 \cdot 10^{14}$  Ohm y/o una razón másica de azufre a magnesio w(S) / w(Mg) por debajo de 2,6.

### 3. Métodos de prueba

3.1 El diámetro medio de partícula en masa  $D_w$  de las partículas de látex se determinó mediante turbidez como describe Lange, en *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 223, número 1.

3.2 El contenido de coágulo después de la polimerización en emulsión por injerto se determinó de la siguiente manera: El coágulo se separó por filtración del látex obtenido después de injertar los monómeros B21 (estireno) y B22 (acrilonitrilo) utilizando un tamiz metálico con un tamaño de malla de 0,5 mm y/o se recogió de la pared del reactor, termómetro y agitador. El coágulo obtenido se secó en un horno de laboratorio a 75°C durante 14 a 20 h y se pesó.

El contenido de coágulo se indica en % en peso, basándose en la masa total de copolímero de injerto B.

3.3 La concentración en volumen  $\vartheta$  en [moles/m<sup>3</sup>] (denominado theta) del tensioactivo S2, se calculó de la siguiente manera:

$$\vartheta(\text{theta}) = \frac{1}{6} \cdot \frac{w(S2) \cdot \rho(B) \cdot 10^6}{M(S2)}$$

en donde

$\vartheta$  (theta) es la concentración en volumen de tensioactivo S2 en moles/m<sup>3</sup>

w (S2) es la fracción de masa del tensioactivo S en la etapa de injerto con relación al polímero B (es decir, w (S2)=m(S2)/m(B)),

M (S2) es la masa molar del tensioactivo S en [g/mol], que es M=288,84 g/mol de S2 utilizado en los ejemplos;

$\rho(B)$  es la densidad del copolímero de injerto B en [g/cm<sup>3</sup>], que es  $\rho = 1,087$  g/cm<sup>3</sup>.

La densidad del copolímero de injerto B se puede calcular basándose en la fracción de masa w y la densidad  $\rho$  de los correspondientes homopolímeros, p. ej. poli(acrilato de butilo) ( $\rho(\text{PBAK})=1,087$  g/cm<sup>3</sup>), poli(acrilonitrilo) ( $\rho(\text{PAN})=1,184$  g/cm<sup>3</sup>) y poliestireno ( $\rho(\text{PS})=1,05$  g/cm<sup>3</sup>). Por ejemplo, la densidad  $\rho(B)$  del copolímero de injerto B se puede calcular:  $\rho(B)=[w(\text{PBAK}) + w(\text{PAN}) + w(\text{PS})] / [(w(\text{PBAK})/\rho(\text{PBAK})) + (w(\text{PAN})/\rho(\text{PAN})) + (w(\text{PS})/\rho(\text{PS}))]$  =

## ES 2 886 928 T3

$$[0,6 + 0,092 + 0,308]/[[0,6/1,087 \text{ g/cm}^3] + [0,092/1,184 \text{ g/cm}^3] + [0,308/1,05 \text{ g/cm}^3]] = 1,087 \text{ g/cm}^3.$$

3.4 La resistencia al impacto Charpy con muescas se midió según DIN 53 453 (ISO 179 1eA) utilizando probetas obtenidas mediante moldeo por inyección según el ejemplo 2.2.

5 3.5 La resistividad superficial específica (expresada en ohmios) se determinó según la norma IEC 62631-3-2: 2015 utilizando probetas obtenidas mediante moldeo por inyección según el ejemplo 2.2.

3.6 Las cantidades de los elementos azufre (S) y magnesio (Mg) y la siguiente la razón en peso w (S)/w (Mg) se determinaron utilizando espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las probetas obtenidas según el ejemplo 2.2. se utilizaron para ICP-OES.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de moldeo termoplástica que comprende:

A: de 5 a 95% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un copolímero termoplástico A, que comprende al menos un monómero vinilaromático A1 y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional;

B: de 5 a 70% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un copolímero de injerto B que comprende:

B1: de 50 a 90% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una base de injerto B1 obtenida mediante polimerización en emulsión de:

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

B12: de 0,1 a 10% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos al monómero de entrecruzamiento polifuncional B12;

B13: de 0 a 29,9% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado B13 adicional diferente de B11 y B12;

en donde la suma de B11, B12 y B13 opcional es 100% en peso; y

B2: de 10 a 50% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2, que se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

B21: de 50 a 100% en peso, basándose en la cubierta del injerto B2, de al menos un monómero vinilaromático B21, y

B22: de 0 a 50% en peso, basándose en la corteza de injerto B2, al menos un monómero etilénicamente insaturado B22;

en donde la suma total de la base de injerto B1 y la cubierta de injerto B2 es de 100% en peso;

C: de 0 a 90% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un componente polimérico C adicional; y

K: de 0 a 40% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un aditivo K adicional;

en donde el procedimiento abarca las etapas de:

a) preparación de la al menos una base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión de los monómeros B11, B12 y B13 opcional, en donde se añade al menos un tensioactivo S1;

b) preparación del al menos un copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión del al menos un monómero B21 y B22 opcional en presencia de la al menos una base de injerto B1, en donde se añade al menos un tensioactivo S2 antes, durante y/o después de la polimerización en emulsión, en donde el copolímero de injerto B se obtiene en forma de látex con un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 60 a 800 nm; y en donde la concentración en volumen de la cantidad total de tensioactivo S2 está en el intervalo de 0,5 a 0,75 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B;

c) precipitación del copolímero de injerto B mezclando el látex del copolímero de injerto obtenido en la etapa b) con una solución de precipitación que comprende al menos una sal y/o ácido;

d) deshidratación mecánica, lavado opcional y/o secado opcional del copolímero de injerto B precipitado obtenido en la etapa c);

e) mezcla del copolímero de injerto B precipitado obtenido en la etapa d) con el componente A y opcionalmente los componentes C y/o K, obteniéndose la composición de moldeo termoplástica.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el al menos un copolímero A termoplástico comprende

A1: de 50 a 99% en peso, basándose en el copolímero A, del al menos un monómero vinilaromático A1, seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre alfa-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

A2: de 1 a 50% en peso, basándose en el copolímero A, de al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional, seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un copolímero termoplástico A comprende:

A1: de 65 a 80% en peso, basándose en el copolímero A total, del al menos un monómero vinilaromático A1, seleccionado entre estireno, a(alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y alfa (alfa)-metilestireno y

A2: de 20 a 35% en peso, basándose en el copolímero A total, del al menos un monómero etilénicamente insaturado A2 adicional, seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un copolímero de injerto B comprende:

B1: de 55 a 75% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una base de injerto B1 obtenida mediante polimerización en emulsión de:

- 5 B11: de 90 a 99,9% en peso, basándose en la base del injerto B1, de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como monómero B11;  
 B12: de 0,1 a 10% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos al monómero de entrecruzamiento polifuncional B12; en donde el monómero B12 se selecciona entre (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo y acrilato de dihidrodiclopentadienilo;  
 10 B13: de 0 a 9,9% en peso, basándose en la base de injerto B1, de al menos un monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado B13 adicional diferente de B11 y B12, en donde el monómero B13 se selecciona entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isopreno, butadieno, cloropreno, (met)acrilato de metilo, di(met)acrilato de alquilenglicol y vinilmetiléter,

- 15 en donde la suma de B11, B12 y B13 opcional es 100% en peso, basándose en todos los monómeros de la base de injerto B1; y  
 B2: de 25 a 45% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2, en donde al menos una cubierta de injerto B2 se obtiene mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos una base de injerto B1 de:

- 20 B21: de 70 a 80% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero vinilaromático B21, en donde el monómero B21 se selecciona entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno y mezclas de estireno y un monómero adicional seleccionado entre  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y  
 25 B22: de 20 a 30% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2, de al menos un monómero etilénicamente insaturado B22, en donde el monómero B22 se selecciona entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados;

en donde la suma total de la base o las bases de injerto B1 y la cubierta o las cubiertas de injerto B2 es de 100% en peso.

- 30 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de injerto B comprende:

B1: de 50 a 70% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de la al menos una base de injerto B1;  
 B2': de 10 a 30% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2', que se obtiene mediante polimerización en emulsión, en presencia de la base de injerto B1, de  
 35 B21': 100% en peso, basándose en la corteza de injerto B2', de al menos un monómero B21', seleccionado entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno o una mezcla de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre  $\alpha$ (alfa)-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y  
 B2'': de 20 a 40% en peso, basándose en el copolímero de injerto B, de al menos una cubierta de injerto B2'', que se obtiene mediante polimerización en emulsión, en presencia de base de injerto B1 injertada con B2', de:

- 40 B21'': de 50 a 95% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2'', de al menos un monómero B21'', seleccionado entre estireno,  $\alpha$ (alfa)-metilestireno o mezclas de estireno y al menos un monómero adicional seleccionado entre alfa-metilestireno, p-metilestireno y (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y  
 B22'': de 5 a 50% en peso, basándose en la cubierta de injerto B2'', de al menos un monómero B22'', seleccionado entre acrilonitrilo o mezclas de acrilonitrilo y al menos un monómero adicional seleccionado entre metacrilonitrilo, acrilamida, vinilmetiléter, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados e imidas de ácidos carboxílicos insaturados.  
 45

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero de injerto B comprende al menos dos copolímeros de injerto B-I y B-II, en donde:

El copolímero de injerto B-I tiene un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 60 a 200 nm, y  
 El copolímero de injerto B-II tiene un diámetro medio de partícula D<sub>w</sub> en el intervalo de 300 a 800 nm.

- 50 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un monómero vinilaromático B21 es estireno y/o  $\alpha$ (alfa)-metilestireno y el al menos un monómero etilénicamente insaturado B22 es acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el al menos un tensioactivo S1 y/o S2 son uno o más tensioactivos aniónicos, seleccionados entre ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilalquilsulfónicos, ácidos grasos y sales de los mismos, que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada de 5 a 30 átomos de carbono.  
 55

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la concentración en volumen del tensioactivo S2 en la etapa b) está en el intervalo de 0,5 a 0,7 moles/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,55 a 0,65 moles/m<sup>3</sup>, basándose en el volumen de las partículas de látex de copolímero de injerto B.
- 5 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la preparación de la base de injerto B1 mediante polimerización en emulsión en la etapa a) y/o la preparación del copolímero de injerto B mediante polimerización en emulsión en la etapa b) se lleva a cabo mediante la adición de al menos un persulfato como iniciador, en donde el iniciador se añade en la etapa a) y/o b) en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros utilizados en la respectiva etapa de polimerización en emulsión.
- 10 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la composición de moldeo termoplástica comprende de 5 a 60% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un componente polimérico C adicional seleccionado entre policarbonatos, poliamidas y poliésteres.
- 15 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la composición de moldeo termoplástica comprende de 0,01 a 10% en peso, basándose en la composición de moldeo total, de al menos un aditivo K adicional, seleccionado entre colorantes, pigmentos, lubricantes o agentes de desmoldeo, estabilizadores, agentes antiestáticos, retardadores de llama y cargas.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el al menos un látex del copolímero de injerto B obtenido en la etapa b) comprende menos de 0,1% en peso, basándose en el contenido de sólidos total del copolímero de injerto B, de partículas de látex coaguladas.
- 20 14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la composición de moldeo termoplástica obtenida presenta una resistividad superficial específica, determinada según IEC 62631-3-2:2015, en el intervalo de  $6,4 \cdot 10^{14}$  a  $9,14 \cdot 10^{14}$  Ohm.
- 25 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde  
 el tensioactivo S2 o los tensioactivos S2 y S1 se seleccionan entre arilalquilsulfonatos y alquilsulfonatos que tienen una cadena hidrocarbonada alifática lineal o ramificada de 5 a 30 átomos de carbono,  
 la solución de precipitación comprende al menos una sal de magnesio,  
 y la concentración del tensioactivo S2 se selecciona de modo que la razón en peso de azufre (S) a magnesio (Mg) en la composición termoplástica de moldeo obtenida sea inferior a 2,6.