

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 394**

51 Int. Cl.:
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04721846 .6**
96 Fecha de presentación: **19.03.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1611202**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **MÉTODO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES TERMOPLÁSTICAS MOLDEABLES.**

30 Prioridad:
21.03.2003 DE 10312745
22.12.2003 DE 10361064

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
WEBER, Martin;
GOTTSCHALK, Axel;
HAENSEL, Werner y
GÜNTHERBERG, Norbert

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 394 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

Método para producir composiciones termoplásticas moldeables

La presente solicitud se refiere a un método para la preparación de composiciones moldeables que contienen

A) una poliamida termoplástica,

5 B) una composición que contiene

b1) un copolímero injertado que contiene un caucho como fundamento del injerto y un envoltura de injerto a base de un monómero insaturado y

b1) un polímero de matriz, así como

C) un copolímero libre de caucho que contiene

10 c1) al menos 30 % en peso de unidades que se derivan de un monómero viniloaromático, respecto del peso total de todas las unidades que contiene C),

c2) unidades que se derivan de un monómero que contiene un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos extremos de la poliamida A),

15 c3) unidades que se derivan de un monómero que no tiene grupos funcionales que reaccionen con los grupos extremos de la poliamida A),

mediante la mezcla de los componentes.

Además, la invención se refiere a composiciones moldeables que pueden obtenerse a partir de los componentes. Además, la invención se refiere al uso de las composiciones moldeables para la producción de partes moldeadas, láminas, fibras o espumas, así como a las partes moldeadas, fibras, láminas o espumas de estas composiciones moldeables.

20

Son conocidas las mezclas que contienen poliamida y materiales sintéticos del tipo ABS. También es conocido que pueden mezclarse las mezclas de este tipo con polímeros que tienen grupos funcionales, que pueden reaccionar con los grupos extremos de la poliamida. Estos polímeros tienen una acción facilitadora de la compatibilidad entre la fase de poliamida y la fase que forma los materiales sintéticos del tipo ABS. De esta manera se mejoran las propiedades de la mezcla, principalmente se elevan esencialmente las resistencias al impacto.

25

Las mezclas de este tipo en las que se emplean, por ejemplo, copolímeros de estireno, acrilonitrilo y anhídrido de ácido maléico como agentes facilitadores de compatibilidad, son conocidas entre otras cosas de la EP-A 202 214, de Kudva et al. Polymer 41 (2000) 239 - 258 o de M. Staal et al. Poster Technische Universiteit Eindhoven, Januar 2003, "Characterization of the Molar Mass Chemical Composition Distribution of Styrene-Acrylonitrile-Maleic Anhydride Terpolymers".

30

Las mezclas de poliamida/ABS que contienen copolímeros de estireno-acrilonitrilo con grupos de anhídrido maléico y adicionalmente anhídridos de bajo peso molecular como anhídrido de ácido ftálico, se divulgan en la EP-A1 784 080. Se distinguen por sus buenas resistencias al impacto a muy bajas temperaturas y por propiedades de procesamiento.

35

Copolímeros que contienen metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo como facilitadores de la compatibilidad en mezclas de poliamida y ABS se investigaron, por ejemplo, en Kudva et al. Polymer 39 (1998) 2447-2460. Los terpolímeros de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de glicidilo se propusieron como facilitadores de compatibilidad para mezclas de poliésteres y ABS (Lee et al. Polymer 35 (1994), 5641).

40

La preparación de estas mezclas conocidas se efectúa mezclando todos los componentes en un dispositivo de mezcla, principalmente en una extrusora.

Si bien las mezclas conocidas ya muestran algunas buenas propiedades mecánicas, si tienen rigidez insuficiente. No obstante se requiere un cierto nivel de rigidez, las mezclas deben emplearse para la producción de, por ejemplo, carcasas para artículos domésticos, equipos eléctricos, equipos médicos industriales o si deben usarse en la producción de automóviles.

De la WO 97/06586 se conocían mezclas que contenían como facilitadores de compatibilidad un copolímero de al menos 70 % en peso de metacrilato de metilo hasta 5 % en peso de anhídrido maléico y hasta 25 % en peso de otros monómeros, por ejemplo estireno. Se divulga que las mezclas también pueden prepararse mediante coextrusión de una pre-mezcla que se compone del copolímero y de un termoplástico compatible con PMMA o de un polímero que contiene al menos un grupo nucleófilo que se ubica en el extremo y de un tercer componente. Las mezclas de poliamida/ABS que contiene facilitadores de compatibilidad a base de metacrilato de metilo no logran el perfil de propiedades requerido para muchas aplicaciones.

Es objeto de la presente invención encontrar un método con el cual pudieran optimizarse las mezclas a base de poliamida, materiales sintéticos como ABS y un facilitador de compatibilidad respecto de su rigidez. Otro objeto de la presente invención consistía en hallar un método para la preparación de mezclas de este tipo que se distingan porque al procesarlas en piezas moldeadas esencialmente no se formen, o se formen pero de manera muy reducida, líneas que marquen el flujo, también denominadas "tigerlines" o marca de cizalla. Además, por medio del nuevo método se ponen a disposición mezclas que pueden procesarse en piezas moldeadas cuyas superficies son resistentes al rayado.

Por consiguiente se halló un proceso para la preparación de las composiciones arriba mencionadas que se caracteriza porque en un primer paso se prepara un copolímero injertado (D) que contiene la cantidad total del componente C) y una cantidad parcial del componente A) y en un segundo paso se mezcla el copolímero injertado D) con los otros componentes y la cantidad residual del componente (A).

Componente A)

En principio, como componente A) se consideran todas las poliamidas termoplásticas. Por componente A) también han de entenderse aquellas que contienen una poliamida como también aquellas que se componen de dos o más poliamidas diferentes. La proporción de mezcla en las que pueden estar contenidas las diferentes poliamidas es elegible a discreción. El componente A) comprende preferiblemente solo una poliamida.

Las poliamidas contenidas en las composiciones moldeables como componente A) comprenden resinas parcialmente cristalinas y amorfas con un peso molecular (promedio en peso) de al menos 2500 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) con hexafluorisopropanol como eluyente y poli(metacrilato de metilo) como estándar, el cual habitualmente se denomina nailon. Tales poliamidas son suficientemente descritas. Se conoce su preparación o pueden producirse mediante métodos conocidos por se.

Las poliamidas A) pueden producirse mediante condensación de un ácido dicarboxílico, saturado o aromático, con 4 a 12 átomos de carbono, con una diamina aromática saturada o aromática que tiene hasta 14 átomos de carbono o mediante condensación de ácidos ω -aminocarboxílicos o por poliadición de las correspondientes lactamas.

Como ácidos dicarboxílicos saturados adecuados aquí pueden mencionarse solo ácido subérico, ácido azelaico o ácido sebáico en calidad de representantes de ácidos dicarboxílicos alifáticos, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina, 1,6-hexandiamina o piperazina, en calidad de representantes de las diaminas y caprolactama, caprolactama, enantolactama, laurinolactama y ácido ω -aminoundecanoico como representantes de lactamas o ácidos aminocarboxílicos.

Ácidos dicarboxílicos aromáticos tienen en general 8 a 16 átomos de carbono. Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son, por ejemplo, ácidos tereftálico e isoftálico sustituidos, como ácido 3-t-butilisoftálico, ácidos dicarboxílicos polinucleares, por ejemplo ácido 4,4'- y 3,3'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilmetan-dicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 1,4- o 2,6-naftalindicarboxílico y ácido fenoxitereftálico.

Como monómeros también se toman en consideración diaminas cíclicas, entre éstas preferiblemente bis(4-aminociclohexil)-metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, bis(4-aminociclohexil)-2,2-propano o bis(4-amino-3-metilciclohexil)-2,2-propano. Como otras aminas cíclicas pueden mencionarse 1,3- o 1,4-ciclohexandiamina o isoformandiamina. Además también se considera m-xililendiamina.

Ejemplos de poliamidas que se derivan de ácidos dicarboxílicos saturados y diaminas son: poli(amida de ácido tetrametilenadípico) (nailon 46), poli(amida de ácido polihexametilenadípico) (nailon 66), poli(amida de ácido hexametilenazelaico) (nailon 69), poli(amida de ácido polihexametilensebáico) (nailon 610), poli(amida de ácido hexametilendodecandioico) (nailon 612).

Ejemplos de poliamidas obtenidas por apertura de anillo de lactamas son policaprolactama (nailon 6), poli(lactama de ácido láurico), además poli(ácido-11-aminoundecanoico).

También es posible usar poliamidas que se han obtenido mediante copolicondensación de dos o más de los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados o dos o más de las diaminas arriba mencionadas o también mediante copolicondensación de dos o más de los polímeros arriba mencionados. Ejemplos de éstos son copolímeros de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametildiamina o copolímeros de caprolactama, ácido tereftálico y hexametildiamina. Copoliamidas parcialmente aromáticas de este tipo por lo regular contienen 40 a 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina. Una pequeña fracción del ácido tereftálico, preferentemente no más de 10 % en peso, de todos los ácidos dicarboxílicos aromáticos empleados pueden reemplazarse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquellos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para. Las copoliamidas parcialmente aromáticas también pueden comprender unidades que se derivan de las diaminas cíclicas arriba mencionadas.

Como ventajosas para muchos propósitos de aplicación se han mostrado las copoliamidas parcialmente aromáticas con 50 a 80, principalmente 60 a 75 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina y 20 a 50, preferentemente 25 a 40 % en peso de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama.

Entre las copoliamidas parcialmente aromáticas preferidas se cuentan aquellas que se forman esencialmente de

a1) 30 a 44, preferentemente 32 a 40 y principalmente 32 a 38 % molar de unidades que se derivan de ácido tereftálico,

a2) 6 a 20, preferentemente 10 a 18 y principalmente 12 a 18 % molar de unidades que se derivan de ácido isoftálico,

a3) 43 a 49,5, preferentemente 46 a 48,5 y principalmente 46,3 a 48,2 % molar de unidades que se derivan de hexametildiamina,

a4) 0,5 a 7, preferentemente 1,5 a 4 y principalmente 1,8 a 3,7 % molar de unidades que se derivan de diaminas cíclicas alifáticas con 6 a 30, preferentemente 13 a 29 y principalmente 13 a 17 de átomos de C,

a5) 0 a 4 % molar más de b1) a b4) de diferentes monómeros que forman poliamida,

en cuyo caso los porcentajes molares de los componentes a1) a a5) dan juntos 100 %.

Las unidades de diamina a3) y a4) reaccionan preferentemente casi de manera equimolar con las unidades de ácido dicarboxílico a1) y a2).

Los monómeros que forman poliamida a5) pueden derivarse, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos con 4 a 16 átomos de carbono y diaminas alifáticas con 4 a 16 átomos de carbono así como de ácidos aminocarboxílicos o de lactamas correspondientes con 7 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de esto se mencionan arriba.

Los puntos de fusión de estas copoliamidas parcialmente aromáticas se encuentran por lo regular en el rango de 280 a 340°C, preferible de 290 a 330°C, en cuyo caso este punto de fusión está relacionado con una temperatura de transición vítrea por lo regular de más de 120°C, principalmente más de 130°C (en estado seco).

En las copoliamidas parcialmente aromáticas que comprenden los componentes a1) hasta a5), se usan preferiblemente aquellas que tienen un grado de cristalinidad por encima de 30 %, preferible por encima de 35 %, y principalmente por encima de 40 %.

El grado de cristalinidad es una medida para la fracción de fragmentos cristalinos en la copoliamida y se determina mediante difracción de rayos X o indirectamente mediante medición de ΔH_{crist} mediante DSC. Mediante la difracción de rayos X el grado de cristalinidad puede determinarse de manera absoluta. En tal caso se establece una proporción entre la intensidad del pico y el halo amorfo (véase D.I. Bower "An Introduction to Polymer Physics" Cambridge University Press, 2002, páginas 118 a 120).

Si están disponibles muestras con un grado de cristalinidad conocido X_c , puede producirse una correlación entre X_c y ΔH_{crist} .

Copoliamidas parcialmente aromáticas preferidas son aquellas que tienen un contenido de unidades de triamina, principalmente de unidades de la dihexametilentriamina por debajo de 0,5 % en peso. Particularmente se prefieren aquellas poliamidas parcialmente aromáticas con contenidos de triamina de 0,3 % en peso o menos.

Como componente A) pueden considerarse tanto poliamidas lineales, ramificadas como también estrelladas. Se prefieren poliamidas lineales con un punto de fusión por encima de 180°C, determinado mediante medición de DSC (por ejemplo D.T. Bower, arriba indicado página 30).

5 Poliamidas preferidas A) son poli(amida de ácido hexametenadípico), poli(amida de ácido hexametenasebácico) y policaprolactama así como poliamida 6/6T y poliamida 66/6T así como poliamidas que contienen diaminas cíclicas como monómeros. Las poliamidas tienen en general un número de viscosidad de 80 a 400 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % a 23°C, según DIN 53727 el cual corresponde a un peso molecular (promedio en número) de aproximadamente 7 000 a 45 000 g/mol. Preferiblemente se usan poliamidas con un número de viscosidad de 80 a 300, principalmente 100 a 280 ml/g.

10 Se prefieren poliamidas que tienen un grupo extremo amino por cadena.

El contenido de las poliamidas A) en las composiciones moldeables puede variar en rangos amplios. Preferiblemente es de 10 a 90, principalmente de 15 a 85, particularmente preferible de 20 a 80 % en peso, cada caso respecto del peso total de las composiciones moldeables.

Componente B)

15 La composición que está contenida como componente B) en las composiciones moldeables comprende un copolímero injertado (b1). Por éste debe entenderse que debe abarcarse tanto un copolímero injertado como también una mezcla de dos o más diferentes copolímeros de injerto.

20 El copolímero injertado contiene un caucho como fundamento del injerto (b11). Como tales en principio son adecuados todos los cauchos que tienen una temperatura de transición vítrea de 0°C (determinada según DIN 53765) o inferior. Los cauchos pueden ser de la más diversa naturaleza. Por ejemplo, pueden emplearse cauchos de silicona, olefinas tales como etileno, propileno, etileno/propileno, de EPDM, de dieno, de acrilato, de acetato de etilenvinilo, o acrilato de etilbutilo o mezclas de dos o más de estos cauchos. Entre éstos se prefieren cauchos de acrilato y de dieno.

25 En las mezclas preferidas se cuentan mezclas de caucho de dieno y de acrilato o de caucho de dieno y de silicona o caucho de dieno y de silicona o de caucho de dieno y caucho a base de copolímeros de etileno.

Sin embargo, como b11) se prefiere usar particularmente cauchos de dieno que se forman de β 11) 50 a 100 % en peso de al menos un dieno con enlaces dobles conjugados y β 12) 0 a 50 % en peso de uno o varios otros monómeros monoetilénicamente insaturados, en cuyo caso los porcentajes en peso de β 11) y β 12) suman 100.

30 Como dienos con enlaces dobles conjugados, β 11), se toman en consideración principalmente butadieno, isopreno y sus derivados sustituidos con halógeno, por ejemplo cloropreno. Se prefieren butadieno o isopreno, principalmente butadieno.

Los otros monómeros monoetilénicamente insaturados β 12) que pueden estar contenidos a cuenta de los monómeros β 11) en el caucho de dieno son, por ejemplo:

35 Monómeros vinilaromáticos, preferible estireno o derivados de estireno como estirenos sustituidos con alquilo de C₁ a C₈, como α -metilestireno, p-metilestireno, viniltolueno; nitrilos insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo;

40 Ésteres alifáticos como ésteres alquílicos de C₁ a C₄ del ácido metacrílico o del ácido acrílico como metacrilato de metilo, además también los ésteres de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo; maleinimidas N-sustituidas como maleinimida de N-metilo, N-fenilo y N-ciclohexilo; ácidos como ácido acrílico, ácido metacrílico; además ácidos dicarboxílicos como ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico así como sus anhídridos como anhídrido maléico, monómeros funcionales de nitrógeno tales como acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, vinilimidazol, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinilcarbazol, vinilanilina, acrilamida y metacrilamida;

Ésteres aromáticos y aralifáticos del ácido (met)acrílico y tales como acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de 2-fenilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo y metacrilato de 2-fenoxietilo;

45 Éteres insaturados, tales como éter de vinilmetilo o éter de vinilbutilo.

Obviamente también se consideran las mezclas de dos o más de estos monómeros.

Monómeros preferidos β 12) son estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de glicidilo o acrilato de butilo.

5 La preparación de los cauchos es conocida para el experto en la materia o puede efectuarse mediante métodos conocidos por el experto en la materia. De esta manera pueden prepararse, por ejemplo, los cauchos de dieno en un primer paso, en el que éstos no se producen en forma de partículas, por ejemplo mediante polimerización en solución o polimerización en fase gaseosa y luego en un segundo paso se dispersan en la fase acuosa (emulsión secundaria). Para la preparación de los cauchos se prefieren métodos de polimerización heterogéneos que forman partículas. Esta polimerización en dispersión pueden realizarse, por ejemplo, de una manera conocida per se según los métodos de polimerización en emulsión, en emulsión inversa, en miniemulsión, en microemulsión o en microsuspensión en el proceso de alimentación, de manera continua o en el proceso por lotes. Los cauchos también pueden prepararse en presencia de un látex que se presenta en partículas finas (llamado "procedimiento de látex semilla" de la polimerización). Látex semilla adecuado se compone, por ejemplo, de polibutadieno o poliestireno. Básicamente es posible usar los cauchos según su preparación como base de injerto. Aunque también pueden aglomerarse primero en partículas más grandes antes del injerto mediante proceso de aglomeración.

15 Los métodos para aglomerar son conocidos por el experto en la materia o la aglomeración puede efectuarse según métodos conocidos per se por el experto en la materia. De esta manera pueden usarse métodos físicos como métodos de aglomeración por congelamiento o bajo presión. Pero también pueden usarse métodos químicos para aglomerar las partículas primarias. Entre éstos últimos se cuenta la adición de ácidos inorgánicos u orgánicos. Se prefiere efectuar la aglomeración por medio de un polímero de aglomeración en ausencia o en presencia de un electrolito, tal como un hidróxido inorgánico. Como polímeros de aglomeración pueden mencionarse, por ejemplo, polímeros de poli(óxido de etileno) o alcoholes polivinílicos. Entre los polímeros de aglomeración adecuados se cuentan copolímeros de acrilatos de alquilo de C_1 a C_{12} o acrilatos de metilo de C_1 a C_{12} y comonómeros polares como acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, n-butilacrilamida o amida de ácido maléico.

25 Los cauchos tienen preferiblemente tamaños de partícula (valor promedio en peso d_{50}) en el rango de 100 a 2500 nm. La distribución de tamaños de partícula es preferiblemente casi o totalmente monomodal o bimodal. Los copolímeros de injerto b 1) contienen un envoltura de injerto b 12) a base de un monómero insaturado, por lo cual también ha de entenderse que el envoltura de injerto puede haberse producido de dos o más monómeros insaturados. Los cauchos pueden injertarse en principio con los compuestos insaturados más diversos. Los compuestos y métodos correspondientes son conocidos per se por el experto en la materia. Se prefiere un envoltura de injerto b 12) que contiene

β 21) 50 a 100, preferible 60 a 100 y particularmente preferible 65 a 100 % en peso de un monómero viniloaromático,

β 22) 0 a 50, preferible 0 a 40 y particularmente preferible 0 a 35 % en peso de acrilonitrilo o metacrilonitrilo o sus mezclas,

35 β 23) 0 a 40, preferible 0 a 30 y particularmente preferible 0 a 20 % en peso de uno o varios otros monómeros monoetilénicamente insaturados, en cuyo caso las fracciones de los componentes β 21) a β 23) completan el 100 % en peso. Como monómeros vinilaromáticos se consideran los compuestos vinilaromáticos mencionados en β 12) o mezclas de dos o más de los mismos, principalmente estireno o α -metilestireno. Entre otros monómeros monoetilénicamente insaturados se cuentan los ésteres, ácidos alifáticos, aromáticos y aralifáticos, monómeros funcionales de nitrógeno indicados en β 12) y éteres insaturados o mezclas de estos monómeros.

40 Los recubrimientos de injerto b 12) pueden producirse en uno o varios pasos de proceso. En tal caso los monómeros β 21), β 22) y β 23) pueden agregarse individualmente o en mezcla entre sí. La proporción de monómeros de la mezcla puede ser temporalmente constante o ser un gradiente. También son posibles las combinaciones de estos procedimientos de proceso.

45 Por ejemplo, primero puede polimerizarse solo estireno y después una mezcla de estireno y acrilonitrilo, sobre el base de injerto b 11).

Los recubrimientos de injerto preferidos b 12) son, por ejemplo, de estireno y/o α -metilestireno y de uno o varios de los otros monómeros mencionados en β 22) y β 23). En tal caso se prefieren metacrilato de metilo, maleinimida de N-fenilo, anhídrido maléico y acrilonitrilo, particularmente se prefieren metacrilato de metilo y acrilonitrilo.

Recubrimientos preferidos b 12) se basan en:

50 b 12-1: Estireno

b 12-2: Estireno y acrilonitrilo,

b12-3: α -metilestireno y acrilonitrilo,

b12-4: Estireno y metacrilato de metilo.

La fracción de estireno o α -metilestireno, o la fracción de la suma de estireno y α -metilestireno es particularmente preferible de al menos 40 % en peso, respecto de b12).

- 5 Además también son adecuados los polímeros de injerto con varias fases "blandas" y "sólidas", ante todo en el caso de partículas más grandes.

Se prefieren polímeros de injerto b1), que (respecto de b1) contienen

b11) 30 a 95, preferible 40 a 90, principalmente 40 a 85 % en peso de base de injerto (es decir caucho) y

b12) 5 a 70, preferible 10 bis 60, principalmente 15 a 60 % en peso de un envoltura de injerto.

- 10 En general, el injerto se realiza en emulsión. Para el experto en la materia son conocidas las medidas adecuadas del proceso. Siempre que durante el injerto no se generen polímeros injertados de los monómeros b12), éstas cantidades que por lo regular se encuentran por debajo del 10 % en peso de b1), se asignan a la masa del componente b2).

- 15 El componente b2) contiene un polímero de matriz por el cual también se entienden mezclas de dos o más polímeros de matriz diferentes. La estructura molecular de los polímeros de matriz b2) se elige preferiblemente de tal manera que el polímero de matriz es compatible con la envoltura de injerto. Por lo tanto, los monómeros b12) corresponden preferiblemente a aquellos del polímero de matriz b2). Sin embargo, los polímeros de matriz no contienen preferiblemente grupos funcionales que puedan reaccionar con los grupos extremos de las poliamidas.

- 20 Como polímero de matriz b2) son adecuados, por ejemplo, polímeros amorfos. Estos pueden ser, por ejemplo, SAN (polímeros de estireno-acrilonitrilo), AMSAN (polímeros de α -metilestireno-acrilonitrilo), polímeros de estireno-maleinimida-anhídrido maléico (SNPMIMA), (polímeros de estireno-ácido maléico (anhídrido)-acrilonitrilo o SMSA (estireno-anhídrido maléico).

- 25 El componente b2) es preferentemente un copolímero de b21) 60 - 100 % en peso, preferentemente 65 - 80 % en peso, de unidades de un monómero viniloaromático, preferentemente del estireno, de un estireno sustituido o de un éster de ácido (met)acrílico o sus mezclas, principalmente de estireno o α -metilestireno o sus mezclas,

b22) 0 a 40 % en peso, preferentemente 20 - 35 % en peso, de unidades de un monómero etilénicamente insaturado, preferentemente de acrilonitrilo o metacrilonitrilo o metacrilato de metilo, principalmente de acrilonitrilo.

Según una forma de realización de la invención el polímero de matriz está formado en tal caso de 60 - 99 % en peso de monómeros viniloaromáticos y 1 - 40 % en peso de al menos otro de los monómeros indicados.

- 30 Según una forma de realización de la invención como b2) se usa un copolímero de estireno y/o α -metilestireno con acrilonitrilo. El contenido de acrilonitrilo en estos copolímeros es en este caso de 0 - 40 % en peso, preferentemente 20 - 35 % en peso, respecto del peso total de b2).

Los pesos moleculares (valor promedio en peso M_w) se encuentran por lo regular en el rango de 50 000 a 500 000 g/mol, preferible en el rango de 70 000 a 450 000 g/mol.

- 35 Los polímeros de matriz b2) son conocidos per se o pueden prepararse mediante métodos conocidos por el experto en la materia.

La proporción entre los componentes b1) y b2) puede variar en rangos amplios. La mayoría de las veces las composiciones contienen

- 40 B) de 20 a 85, preferible de 25 a 80 % en peso de b1) y de 15 a 80, preferible de 20 a 75 % en peso de b2), en cuyo caso las fracciones en peso de b1) y b2) suman 100.

Por lo regular en el método de la invención se emplean de 8 a 70, preferible de 12 a 60, principalmente de 15 a 55 % en peso del componente B, respecto del peso total de la composición moldeable.

Componente C)

El componente C) contiene de acuerdo con la invención un copolímero libre de caucho. Por éste también ha de entenderse que el componente C) puede comprender una mezcla de dos o más de estos copolímeros.

5 Estructuralmente el copolímero C) se compone de al menos 30 % en peso, respecto del peso total de todas las unidades que contiene C), de unidades (c1) que se derivan de monómeros vinilaromáticos. De otra manera, la construcción estructural es variable en límites amplios y depende ante todo de que el copolímero C) al menos parcialmente, preferiblemente de manera preponderante, deba ser miscible con el componente B. También el tipo y la cantidad de los grupos funcionales debe ser de tal naturaleza que puede tener lugar una reacción con los grupos extremos de la poliamida A).

10 Según una de las formas preferidas de realización los copolímeros C se basan en un compuesto viniloaromático (c1) y como unidades (c2) contienen anhídridos de ácido dicarboxílico (c21) o imidas de ácido dicarboxílico (c22) o mezclas de c21) y c22) y unidades (c3) que se derivan de otros monómeros que no tienen grupos que reaccionen con los grupos extremos de la poliamidas, o solo varias veces más despacio.

15 Según esta forma de realización la fracción de las unidades c1) es preferiblemente de 50 a 85, principalmente de 60 a 80 % en peso. Muy particularmente preferible los copolímeros C) contienen de 65 a 78 % en peso de unidades que se derivan de compuestos aromáticos de vinilo. Los datos % en peso son en cada caso respecto del peso total de c1) a c3).

20 La fracción de las unidades c21) que se derivan de anhídridos de ácido dicarboxílico α,β -insaturados es preferiblemente de 0,3 a 25 % en peso. Los copolímeros C) con esencialmente menos de 0,3 % en peso, por ejemplo aquellos con menos de 0,1 % en peso de las unidades c21) en general no son suficientemente capaces de reaccionar. Aquellos con esencialmente más de 25 % en peso la mayoría de las veces ya no pueden procesarse bien ya que actúan como reticulantes demasiado fuertes. Los copolímeros C) contienen preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso, principalmente de 0,7 a 10 % en peso, muy particularmente preferible de 0,8 a 5 % en peso de c21), por ejemplo de 1 a 3 % en peso de c21). Los datos de % en peso se refieren en tal caso respectivamente al peso total de las unidades c1) a c3).

25 En lugar de las unidades c21) o, tal como se prefiere, los copolímeros C) pueden contener además unidades c22) que se derivan de imidas de ácido carboxílicos α,β -insaturados, principalmente cíclicos. Estos están contenidos en general de 0 a 40 % en peso en los copolímeros C). Los copolímeros C) preferidos contienen de 0 a 30 % en peso de c22), principalmente de 0 a 25 % en peso, en cuyo caso los datos de % en peso se refieren respectivamente al peso total de las unidades c1) a c3).

30 Además, los copolímeros C) pueden contener además 14,7 a 40 % en peso, preferible 19 a 35 % en peso, principalmente 21,3 a 33 % en peso de unidades c3), respecto del peso total de las unidades c1) a c3) que se derivan de otros compuestos polimerizables por radicales libres.

35 Como compuestos aromáticos de vinilo c1) se consideran ante todo estireno y derivados de estireno. Entre los derivados adecuados de estireno se cuentan α -metilestireno o derivados de estireno sustituidos en el núcleo tales como viniltolueno, t-butilestireno o clorestireno. Obviamente también pueden emplearse mezclas de diferentes compuestos aromáticos de vinilo. Estireno se usa muy particularmente preferible.

40 Entre los anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados preferidos c21) se cuentan los cíclicos y más precisamente aquellos con 2 a 20 átomos de carbono. El enlace doble puede ser tanto exocíclico como también endocíclico. Entre éstos particularmente se prefieren anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido metilmaléico o anhídrido de ácido itacónico. También pueden usarse mezclas de diferentes anhídridos de ácido dicarboxílico. Muy particularmente se prefiere emplear solo anhídrido maléico.

En general, las imidas de ácido dicarboxílico α,β -insaturados c22) corresponden a los arriba mencionados anhídridos de ácido dicarboxílico. El sustituyente en el nitrógeno es por lo regular un residuo de alquilo de C_1 a C_{20} , cicloalquilo de C_4 a C_{20} , alquil(de C_1 a C_{10}) arilo(de C_6 a C_{18}) o de arilo de C_6 a C_{18} .

45 Los residuos alquilo pueden ser tanto lineales como también ramificados y pueden estar interrumpidos con uno o varios átomos de oxígeno, en cuyo caso los átomos de oxígeno no están conectados directamente con los átomos de nitrógeno y no están directamente conectados con otro átomo de oxígeno. Entre estos residuos de alquilo se cuentan metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-hexilo, n-decilo y n-dodecilo. Los residuos de cicloalquilo pueden ser tanto no sustituidos como también sustituidos. Sustituyentes adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo como metilo o etilo. Como ejemplos de residuos de cicloalquilo pueden mencionarse ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y p-metilciclohexilo. El grupo alquilo de los residuos alquilarilo puede ser tanto lineal como también ramificado y los residuos de alquilarilo también pueden tener sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes de

este tipo son grupos alquilo como metilo o etilo pero también átomos de halógeno como cloro o bromo. Como residuos de alquilarilo pueden usarse, por ejemplo, bencilo, etilfenilo o p-clorobencilo. Igualmente los residuos arilo pueden estar sustituidos o no sustituidos, en cuyo caso, por ejemplo, los grupos alquilo como metilo o etilo o los átomos de halógeno como cloro o bromo, son sustituyentes adecuados. Entre los residuos de arilo preferidos se cuentan fenilo y naftilo. Residuos muy particularmente preferidos son ciclohexilo o fenilo.

Como ejemplos para las unidades c3) pueden mencionarse aquí el ácido acrílico y derivados de ácido acrílico como ácido metacrílico, ésteres alquílicos de ácido acrílico como éster etilo de ácido acrílico, éster metilo de ácido metacrílico, éster etilo de ácido metacrílico o éster ciclohexilo de ácido metacrílico o nitrilos insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo. Igualmente se consideran mezclas de estos monómeros. Muy particularmente se prefiere usar solo acrilonitrilo.

Como copolímeros C) preferidos de esta forma de realización pueden mencionarse a manera de ejemplo aquellos con la siguiente composición:

Copolímeros que contienen

c1) de 50 a 85, preferible de 60 a 81 % en peso de estireno,

c2) de 0,5 a 10, preferible de 1 a 5 % en peso de anhídrido maléico y

c3) de 14,5 a 40, preferible de 18 a 35 % en peso de acrilonitrilo,

en cuyo caso las fracciones de c1) a c3) suman 100 % en peso.

Los copolímeros C) de esta forma de realización contienen las unidades c1) a c3) preferible en una distribución aleatoria. Por lo regular, los copolímeros C) tienen pesos moleculares M_w (valor promedio en peso) de 30 000 a 500 000, preferible 50 000 a 250 000, principalmente 70 000 a 200 000 g/mol, determinados por medio de GPC con tetrahidrofurano (THF) como medio de elución y calibración con poliestireno.

Los copolímeros C) de esta forma de realización pueden prepararse, por ejemplo, polimerizando por radicales libres los monómeros correspondientes. En tal caso, la reacción puede realizarse tanto en suspensión o emulsión como también en solución o en masa, en cuyo caso se prefiere esto último. La reacción de radicales libres puede iniciarse en general con los métodos usuales, tales como luz o preferiblemente con iniciadores de radicales como peróxidos, por ejemplo peróxido de benzoilo. También es posible la polimerización iniciada térmicamente.

Además, los copolímeros C) de esta forma de realización también pueden prepararse haciendo reaccionar primero los componentes c1), c21) y opcionalmente c3) entre sí en una reacción por radicales libres y después transferir los grupos anhídrido contenidos en el grupo de reacción parcialmente con las aminas primarias o el amoníaco correspondientes a grupos imida, de tal modo que se generen las unidades c22). Esta reacción se realiza regularmente en presencia de una amina terciaria como catalizador a temperaturas de 80 a 350°C.

Según otra forma de realización preferida los copolímeros C) contienen, en lugar de las unidades c21) o c22) o sus mezclas, unidades (c23) que se derivan de un monómero insaturado que contiene grupo epoxi. Las unidades c23) también pueden basarse en una mezcla de dos o más monómeros diferentes de este tipo. Los monómeros pueden tener uno o también dos o más grupos epoxi. Particularmente se prefiere usar solo metacrilato de glicidilo.

Entre los copolímeros C) preferidos de esta forma de realización se cuentan:

Copolímeros que contienen

c1) de 65 a 85, preferible de 70 a 80 % en peso de estireno,

c23) de 0,5 a 10, preferible de 1 a 5 % en peso de metacrilato de glicidilo y

c3) de 14,5 a 34,5 % en peso, preferible de 19 a 29 % en peso de acrilonitrilo,

en cuyo caso las fracciones de c1) a c3) suman 100 % en peso.

Los copolímeros C) de esta forma de realización pueden producirse, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión en alcohol polivinílico en presencia de un iniciador de peróxido.

Los copolímeros C) de esta forma de realización por lo regular tienen pesos moleculares (valor promedio en peso M_w), en el rango de 50 000 a 1 000 000, preferible de 70 000 a 500 000 g/mol, determinados según GPC con THF como eluyente frente a un estándar de poliestireno.

5 Por lo regular se emplean en el proceso de la invención de 2 a 80, preferible 3 a 18, principalmente 5 a 15 % en peso, respecto del peso total de la composición moldeable, del componente C.

Copolímeros de injerto D)

De acuerdo con la invención, en un primer paso del método se prepara un copolímero injertado (D) usando la cantidad completa de los copolímeros C) y una cantidad parcial de la poliamida A).

10 Para esto pueden usarse todos los métodos adecuados de polimerización de injerto. Como particularmente sencillo ha resultado realizar la reacción de los dos componentes en fusión en ausencia de un solvente. Es posible mezclar previamente los dos componentes, por ejemplo en forma de polvo o como granulados y a continuación fundirlos juntos. Por otra parte el copolímero C) o la cantidad elegida de poliamida A) pueden cargarse, fundirse y luego adicionar respectivamente los otros componentes. La adición de los otros componentes respectivos puede efectuarse dosificando en su forma de polvo, granulado o material fundido. La adición de los otros componentes respectivos puede efectuarse en un proceso de alimentación de una sola vez, por porciones o continuamente, de manera uniforme o con un perfil de alimentación.

20 En el método de la invención se prefiere mezclar previamente el componente C) y la cantidad parcial del polímero A) en su forma de granulados y después fundir conjuntamente. En principio los granulados pueden mezclarse entre sí mediante los más diversos métodos, por ejemplo a mano, mediante un mezclador con rueda de paletas, mezclador de fluido, mezclador giroscópico. Particularmente se prefieren los granulados a temperatura ambiente por medio de un mezclador de rueda de paletas y se mezclan entre sí durante 1-5 minutos.

Como equipo para fundir se consideran, por ejemplo, mezclador Maxwell, mezclador Banbury, amasador, co-amasador Buss, amasador Farrell o una extrusora de uno, dos o varios husillos como extrusoras como extrusoras de rodillos planetarios o anulares.

25 En las extrusoras de dos husillos pueden emplearse aquellos con husillos que giran en el mismo sentido o aquellos que giran en sentido contrario, en cuyo caso se prefieren los que giran, de manera engranada, en el mismo sentido. Las extrusoras de dos husillos que giran en el mismo sentido, empleadas preferiblemente, por lo regular se equipan con al menos una zona de entrada que está provista con elementos de tornillo transportadores, con al menos una zona de fusión, provista con elementos amasadores e impulsores de retorno, con al menos una zona de mezcla que tiene elementos transportadores, impulsores de retorno y amasadores. En tal caso es posible que puedan emplearse elementos especiales de mezcla, por ejemplo elementos de mezcla dentados, elementos de mezcla para fundir o elementos de mezcla de turbina. Las extrusoras contienen preferiblemente de a una zona de entrada, una zona de fundición y una zona de mezcla. Además, las extrusoras preferidas tienen en su mayoría una, dos o varias zonas de desgasificación. Particularmente preferible éstas van a continuación de la zona de mezclado (la última).

30 Las zonas de desgasificación pueden operar a presión normal, sobrepresión o al vacío. Se prefiere operar las zonas de desgasificación a presión normal o al vacío. Las zonas de desgasificación operan particularmente preferible a un vacío de 10 a 900 mbar, preferible 20 a 800 mbar, principalmente 30 a 600mbar. A continuación de la zona o las zonas de desgasificación las extrusoras preferidas tienen en general una zona de descarga y una unidad de granulación. Esta última puede ser, por ejemplo, una granulación de cordones, sistema de granulación bajo agua o granulación de anillo hidráulico, en cuyo caso se prefieren granulación de cordones y granulación bajo agua.

35 Obviamente, en lugar de la zona de descarga también puede estar una unidad de moldeo por inyección.

40 En general, durante la preparación de polímeros de injerto D) en el proceso de fundición la temperatura se encuentra en el rango de 200 a 350 °C, preferible en el rango de 220 a 340 °C.

45 De acuerdo con la invención, la cantidad total del componente C) reacciona con una cantidad parcial del componente A) y se convierten en los copolímeros de injerto D), en cuyo caso la cantidad de componente A) puede variar en rangos amplios. Sin embargo, la cantidad parcial de A) empleada debe calcularse de tal manera que por un lado se forme una cantidad suficiente de copolímeros de injerto D), y por otro lado no haya un gran exceso de poliamida A) junto con el copolímero injertado. Los copolímeros de injerto D) pueden contener de 5 a 95 % en peso, preferible de 10 a 90 % en peso de copolímeros C) y de 5 a 95 % en peso, preferible de 10 a 90 % en peso de poliamida A). La cantidad de poliamida se calcula de manera particularmente preferible de tal modo que la proporción molar entre los grupos funcionales del componente C) y los grupos extremos amino de la poliamida A) sea de 0,8 : 1 a 1,3 : 1. Preferiblemente es de 0,9 : 1 a 1,3 : 1.

Los copolímeros de injerto D) producidos de esta manera pueden mezclarse con la cantidad residual del componente A) así como con el componente B) y si se desea con otros componentes.

Componente E)

Como otro componente puede usarse conjuntamente un compuesto de bajo peso molecular que solo tenga un grupo de anhídrido de ácido dicarboxílico. Pero también pueden usarse dos o más de estos compuestos como componente E). Estos compuestos pueden contener además del grupo de anhídrido de ácido dicarboxílico otros grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos extremos de las poliamidas. Compuestos adecuados E) son, por ejemplo, anhídridos de ácido alquil (de C₄ a C₁₀) dicarboxílico, por ejemplo anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de adípico. Se consideran anhídridos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos como anhídrido de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico. Además, también pueden emplearse anhídridos de ácidos dicarboxílicos que son compuestos etilénicamente insaturados o aromáticos, por ejemplo anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido trimelítico.

La fracción del componente E) es en general de 0 a 3, preferible de 0,001 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes A a F.

Componente F)

Las composiciones moldeables pueden contener aditivos. Su participación es por lo regular de 0 a 60, preferible de 0 a 50 % en peso, respecto del peso total de los componentes A a F.

Como tales se consideran, por ejemplo, materiales de carga minerales en forma de partículas. Entre éstos son adecuados los ácidos silícicos amorfos, carbonatos como carbonato de magnesio (creta), cuarzo pulverizado, mica, los más diversos silicatos como arcillas, mica blanca, biotita, suzoita, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio como wolastonita o caolín, particularmente caolín calcinado.

Según una forma de realización particularmente preferida se usan materiales de carga en forma de partículas de las cuales al menos 95 % en peso, preferiblemente al menos 98 % en peso, tienen un diámetro (extensión más grande), determinado en el producto terminado, de menos de 45 µm, preferiblemente de menos de 40 µm y su llamada relación de aspecto se encuentra preferentemente en el rango de 1 a 25, preferible en el rango de 2 a 20, determinada en el producto terminado, es decir por lo regular en una pieza moldeada por soplado. Los diámetros de partículas pueden determinarse en tal caso, por ejemplo, registrando las imágenes del microscopio electrónico de los cortes microscópicos de la mezcla polimérica y para la evaluación se recurre a al menos 25, preferiblemente a al menos 50 partículas de material de carga. Igualmente, la determinación de los diámetros de partículas puede efectuarse mediante análisis de sedimentación, según Transactions of ASAE, página 491 (1983). La fracción de peso de los materiales de carga que es menor a 40 µm, también puede medirse mediante análisis de tamices. La relación de aspecto es la relación entre diámetros de partículas y el grosor (la extensión más grande y la extensión más pequeña).

Como materiales de carga en forma de partículas particularmente se prefieren talco, caolín, como caolín calcinado o wolastonita o mezclas de dos o de todos estos materiales de carga. Entre ellos particularmente se prefiere talco con una fracción de al menos 95 % en peso de partículas con un diámetro de menos de 40 µm y una proporción de aspecto de 1,5 a 25, respectivamente determinada en el producto terminado. Caolín tiene preferiblemente una fracción de al menos 95 % en peso de partículas con un diámetro de menos de 20 µm y una proporción de aspecto de 1,2 a 20, respectivamente determinada en el producto terminado. Estos materiales de carga pueden emplearse en cantidades de 0 hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 30 % en peso, respecto del peso total de A a F.

Como componente F) también pueden emplearse materiales de carga en forma de partículas como fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio, fibras de aramida o preferiblemente fibras de vidrio, en cuyo caso al menos 50 % en peso de los materiales de carga en forma de fibra (fibras de vidrio) tienen una longitud de más de 50 µm. Las fibras (de vidrio) usadas pueden tener preferentemente un diámetro de hasta 25 µm, particularmente preferible de 5 a 13 µm. Al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio tienen preferentemente una longitud de más de 60 µm. En la pieza moldeada terminada, la longitud promedio de las fibras de vidrio es particularmente preferible de 0,08 a 0,5 mm. La longitud de las fibras de vidrio se refiere a una pieza moldeada terminada que se obtiene, por ejemplo, mediante moldeo por inyección. En tal caso, las fibras de vidrio pueden adicionarse a las composiciones moldeables ya en la forma correspondientemente larga o también en la forma de mechales sin fin (rovings). En general, estas fibras se emplean en cantidades de 0 a 60, preferible hasta 50 % en peso, respecto del peso total de A a F.

Como componente F) pueden emplearse agentes retardantes de llama fosforados. Ejemplos son tri-(2,6-dimetilfenil)fosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato, difenil-2-etil-cresilfosfato, difenil-cresilfosfato, tri(isopropilfenil)fosfato así como éster bis-fenil-(4-fenilo) de ácido fosfórico, éster fenil-bis-(4-fenilfenilo) de ácido fosfórico, éster tris-(4-fenilfenilo) de ácido fosfórico, éster bis-fenil(benzilfenilo) de ácido fosfórico, éster fenil-bis-(bencilfenilo) de ácido fosfórico, éster tris-(bencilfenilo) de ácido fosfórico, éster fenil-bis-[1-feniletilfenilo] de ácido fosfórico, éster fenil-bis-

[1-metil-1-feniletifenilo] de ácido fosfórico y éster fenil-bis-[4-(1-fenetil)-2,6-dimetilfenilo] de ácido fosfórico. También pueden emplearse en mezcla con óxido de trifenilfosfina u óxido de tri-(2,6-dimetilfenilo) fosfina.

Además, como retardantes de llama se prefieren difosfato de resorcinol y los oligómeros superiores correspondientes, difosfato de hidroquinona y oligómeros superiores correspondientes.

- 5 Los retardantes de llama se emplean por lo regular en cantidades de 0 a 20, preferentemente 0 a 17,5 % en peso. En la presente se emplean preferentemente en cantidades de 0,4 a 10 % en peso. Los datos de cantidades se refieren en cada caso al peso total de A a F.

- 10 Como otros aditivos pueden nombrarse, por ejemplo, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes y retardantes de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y desmoldantes, colorantes y pigmentos, así como plastificantes. Su participación en general es de 0 a 45, preferentemente de 0 a 20, principalmente de 0 y, siempre que estén presentes, de 0,2 a 10 % en peso, respecto del peso total de A a F.

Pigmentos y colorantes están contenidos en general en cantidades de 0 a 4, preferible de 0 a 3,5 y principalmente de 0 y, siempre que estén presentes, de 0,5 a 3 % en peso, respecto del peso total de A a F.

- 15 Los pigmentos para colorear termoplásticos son conocidos en general. Como primer grupo preferido de pigmentos pueden mencionarse pigmentos blancos tales como óxido de cinc, sulfuro de cinc, blanco de plomo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), litopones, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De las dos modificaciones cristalinas más comunes de dióxido de titanio (tipo rutilo y anatasa) principalmente se usa la forma de rutilo para pintar de blanco las composiciones moldeables de la invención.

- 20 Pigmentos de color negro que se pueden emplear según la invención son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro de espinela ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio, así como, de modo especialmente preferente, hollín, que se emplea casi siempre en forma de negro de horno o gaseoso.

- 25 Naturalmente, para el ajuste de determinados tonos, según la invención pueden emplearse pigmentos inorgánicos de varios colores. Además puede ser ventajoso emplear en mezcla los pigmentos o colorantes mencionados, por ejemplo hollín (negro de humo) con ftalocianinas de cobre, ya que generalmente se facilita la dispersión de color en los termoplásticos.

- 30 Los retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos que pueden adicionarse a las composiciones termoplásticas según la invención son, por ejemplo, haluros de metales del primer grupo I del sistema periódico, por ejemplo haluros de sodio, litio, opcionalmente en conexión con haluros de cobre (I), por ejemplo cloruros, bromuros y yoduros. Los haluros, principalmente del cobre, también pueden contener además p-ligandos ricos en electrones. Como ejemplo de complejo de cobre de este tipo pueden mencionarse complejos de haluro de Cu con, por ejemplo, trifenilfosfina. Además, pueden usarse fluoruro de cinc y cloruro de cinc. Además pueden emplearse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes sustituidos de estos grupos, aminas secundarias aromáticas, HALS, opcionalmente en conexión con ácidos fosforados o sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta 2 % en peso, respecto del peso total de A a F.

Ejemplos de estabilizantes UV son diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas que generalmente se emplean en cantidades de hasta 2 % en peso, respecto del peso total de A a F.

- 40 Lubricantes y desmoldantes que por lo regular se adicionan en cantidades de hasta 1 % en peso, respecto del peso total de A a F, son ácido esteárico, alcohol estearílico, ésteres alquilo y amidas de ácido esteárico así como ésteres del pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. También pueden emplearse sales de calcio, cinc o aluminio del ácido esteárico así como dialquilcetona, por ejemplo diestearilcetona. Además, también pueden usarse copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno como lubricantes y desmoldantes.

- 45 Se ha demostrado que adicionando estearatos o aceite de silicona en cantidades de 0,3 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de las composiciones moldeables, puede reducirse considerablemente la formación de las líneas de flujo durante el procesamiento. Además, las piezas moldeadas a partir de las composiciones moldeables que contienen estos aditivos son particularmente resistentes al rayado. Para este propósito se prefieren los estearatos adicionados en cantidades en el rango de 0,3 a 1,3, principalmente de 0,5 a 1 % en peso, respecto del peso total de las composiciones moldeables.

- 50 Aquí pueden usarse, por ejemplo, las sales del ácido esteárico mencionadas previamente. También es posible emplear una mezcla de dos o más sales diferentes del ácido esteárico. Como aceites de silicona se consideran aquellos que se derivan de polisiloxanos lineales. Particularmente se prefieren polidimetilsiloxanos lineales. Entre los

aceites de silicona preferidos se cuentan aquellos con una viscosidad en el rango de 20 a 100 000, preferible de 100 a 60 000 mPas (viscosidad dinámica a 25°C).

5 También es posible emplear una mezcla de dos o más aceites de silicona diferentes. Igualmente se consideran mezclas de uno o de una mezcla de diferentes estearatos con uno o una mezcla de diferentes aceites de silicona. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de estearato de calcio con polidimetilsiloxano. Sin embargo se prefiere solo emplear o bien un estearato o bien un aceite de silicona. Como estearato particularmente preferido se emplea estearato de calcio y como aceite de silicona particularmente preferido se emplea polidimetilsiloxano. Ha demostrado ser muy particularmente ventajoso usar solo estearato de calcio.

10 El estearato o el aceite de silicona o sus mezclas pueden introducirse a las composiciones moldeables de la manera más diversa. Por ejemplo, pueden dosificarse por separado o en mezcla. En tal caso es posible, por ejemplo, adicionar estos aditivos junto con los otros componentes o después de adicionar individualmente los demás componentes y mezclarlos con éstos. Pero también es posible adicionar estos aditivos primero a las composiciones moldeables granuladas y estas aplicarlas a la superficie de los granulados.

15 La preparación de las composiciones moldeables termoplásticas de la invención se efectúa según los métodos conocidos por se mezclando las cantidades restantes de componente A) con los componentes B) y D) así como de los componentes E) y F), si están presentes. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales, por ejemplo la cantidad restante de A) con el componente E) o el componente B) con F) o también D) con F). También es posible mezclar los componentes en solución removiendo el solvente, pero es menos preferido.

20 La mezcla de los componentes secos, por ejemplo, puede efectuarse de acuerdo con todos los métodos conocidos. La mezcla ocurre preferentemente a temperaturas de 200 a 320°C extruyendo, amasando o laminando conjuntamente los componentes, en cuyo caso los componentes se han aislado previamente de la solución obtenida en la polimerización o de la dispersión acuosa.

25 Las composiciones moldeables termoplásticas de la invención pueden procesarse de acuerdo con métodos conocidos del procesamiento de termoplásticos, por ejemplo por extrusión, moldeo por inyección, calandrado, moldeo por soplado o sinterizado.

30 Las composiciones moldeables de la invención pueden emplearse para la preparación de láminas, fibras, cuerpos moldeados o espumas. Además, pueden procesarse de manera particularmente preferida para la producción de partes de carcasas o de chasis o de las carcasas enteras. Pero también encuentran aplicación como partes de carrocería en el sector automotriz y pueden emplearse principalmente para la producción de partes extensas de un automóvil.

Ejemplos

El número de viscosidad de la poliamidas se determinó según DIN 53 727 en soluciones al 0,5 % en peso en 96 % en peso de ácido sulfúrico a 23°C.

35 El número de viscosidad de los terpolímeros se determinó en dimetilformamida a 25°C en soluciones al 0,5 % en peso.

La estabilidad de moldeo al calor de las muestras se determinó por medio de la temperatura de ablandamiento Vicat. La temperatura de ablandamiento Vicat se determinó según DIN 53 460, con una fuerza de 49,05 N y un incremento de temperatura de 50 K cada hora en barras pequeñas normalizadas.

La resistencia a la flexión por choque de los productos se determinó en barras ISO según ISO 179 1 eA.

40 El trabajo de detrimento de las muestras se determinó según ISO 6603 en placas de 3 mm de grosor. La medición se efectuó a -30°C.

La fluidez se determinó según ISO 1133 a 240°C y 5 kg de carga.

La rigidez de los materiales se caracteriza por medio del E-módulo determinado en el ensayo de tracción según ISO 527.

45 Para la apreciación de las marcas de cizalla (líneas de flujo) se moldean por inyección placas de diverso grosor y diversa rugosidad superficial (placa 1: 350 x 120 x 1 mm, superficie lisa; placa 2: 210 x 175 x 2 mm, superficie erosionada). Las superficies se apreciaron visualmente según la escala de 1 a 5: 1 (mal, es decir marcas de cizalla pronunciadas y notables), 5 (bien, es decir marcas de cizalla invisibles a simple vista).

ES 2 374 394 T3

Para determinar la resistencia al rayado se pusieron a prueba las superficies de las placas con papel de lija.

A continuación se examinó visualmente la calidad de superficie y se clasificaron en clases 1 (mal, es decir que pueden comprobarse huellas marcadas de roce) a 5 (bien, es decir esencialmente no pueden reconocerse huellas de roces a simple vista).

5 Componente AI

Poliamida 6, obtenida de ϵ -caprolactama, con un número de viscosidad de 150 ml/g.

Componente B1I

Caucho injertado con 62 % en peso de polibutadieno como base de injerto y 38 % en peso de un envoltura de injerto hecho de 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo. Tamaño promedio de partícula cerca de 400 nm.

10 Componente B1II

Caucho injertado con 75 % en peso de polibutadieno como base de injerto y 25 % en peso de un envoltura de injerto hecho de 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo. Tamaño promedio de partículas cerca de 270 nm.

Componente B1III

15 Caucho injertado con 70 % en peso de polibutadieno como base de injerto y 30 % en peso de una envoltura de injerto de 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo. Tamaño de partícula promedio cerca de 370 nm.

Componente B2I

Copolímero de estireno-acrilonitrilo con 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo y un número de viscosidad de 80 ml/g (determinado en solución de DMF al 0,5 % en peso a 25°C).

20 Componente CI

Terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maléico que tenía una composición de 74/23,5/2,5 (% en peso) y un número de viscosidad de 80 ml/g.

Componente CII

25 Terpolímero de estireno-acrilonitrilo-ácido maléico que tenía una composición de 75/24/1 (% en peso) y un número de viscosidad de 80 ml/g.

Componente EI

Anhídrido de ácido ftálico

Componente FI

Fibras de vidrio cortado con capas de poliuretano, diámetro de fibras 10 μ m.

30 Componente FII

Talco con una proporción de aspecto de 5 : 1

Componente FIII

Sebacato de (bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)) (Tinuvin®770).

Componente FIV

35 Estearato de calcio (por ejemplo Ceasit® de la empresa Bärlocher).

Preparación de los componentes DI a DIV

ES 2 374 394 T3

Los componentes indicados en la tabla 1 se mezclaron en las proporciones de peso abajo indicadas en forma de sus gránulos y a continuación reaccionaron en una extrusora de dos husillos a una temperatura de la masa de 240 a 260°C. El material fundido se condujo a un baño de agua y se granuló.

Tabla 1

Composición [% en peso]				
	DI	DII	DIII	DIV
Componente CI	12,5	15	17,5	-
Componente CII	-	-	-	30
Componente AI	87,5	85	82,5	70
Propiedades:				
MVI [240°C/5 kg]	12,7	7,5	4,2	16,3
Propiedades:				
NV*	197	209	n.d.**)	n.d.**)
*) Número de viscosidad, determinado tal como se describe arriba para la poliamida. **) contiene fracciones insolubles y por lo tanto no se determina				

5 Preparación de composiciones moldeables V1 a 10

Los componentes se mezclaron en una extrusora de dos husillos a una temperatura de masa de 240 a 260°C. El material fundido se condujo a un baño de agua y se granuló.

Los resultados de los ensayos se indican en la tabla 2.

Tabla 2:

Componentes	Composición moldeable Composición [% en peso]									
	V1 *	V2	3	4	5	6	V7	V8	9	10
AI	41	41	11,6	17,2	21,2	31,2	41	33,1	14,4	17,2
B1I	35,3	35,3	35,3	35,3	35,3	35,3	35,3	28,1	28,1	20,1
B1II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
B2I	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,4	15,5	15,5	22,7
CI	4,2	-	-	-	-	-	-	3,3	-	-
CII	-	4,2	-	-	-	-	4,2	-	-	-
DI	-	-	33,6	-	-	-	-	-	-	-
DII	-	-	-	28	-	-	-	-	22,0	28
DIII	-	-	-	-	24	-	-	-	-	-
DIV	-	-	-	-	-	14	-	-	-	-
FI	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-
FII	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Propiedades										
Vicat B [°C]	106	105	108	108	108	108	109	117	119	107
MVI [ml/10']	5,2	6,1	4,0	4,5	4,6	5,9	7,3	3,0	2,8	3,9
ak, RT [kJ/m2]	43	57	62	64	62	61	25	7	11	67
ak,-30°C [kJ/m2]	15	17	17	15	19	17	14	5	7	19
Ws,-30°C [Nm]	26	54	87	78	61	56	34	n.d.	n.d.	76
E-Módulo [MPa]	1945	1930	2056	2029	2041	2050	2021	4620	4890	2050
*V: en comparación										

10 Las composiciones moldeables que se prepararon según el método de la invención presentaron rigidez mejorada y en parte una tenacidad superior. Los productos también presentaron una resistencia de moldeo al calor Vicat B superior.

Preparación de las composiciones moldeables V11 a 16

15

Tabla 3

Componentes	Composición moldeable Composición [% en peso]							
	V11	V12	V13	V14	V15	V16	17	18
AI	41	41	41	41	41	41	20,7	20,4
B1I	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	26	34,3	34,1

ES 2 374 394 T3

(continuación)

Componentes	Composición moldeable Composición [% en peso]							
	V11	V12	V13	V14	V15	V16	17	18
B1III	-	-	-	-	-	8,8	-	-
CI	5	5	5	5	5	5	-	-
DIII	-	-	-	-	-	-	24	24
B2I	18	17,7	17,5	17	16,5	17	19,5	19,5
E1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-
FIII	1	1	1	1	1	1	1	1
FIV	-	0,1	0,5	1	1,5	1	0,5	1
Propiedades								
MVI [ml/10']	3,9	4,7	4,9	6,3	8,3	7,9	4,6	5,1
ak, RT [kJ/m ²]	59	58,6	59,7	57,3	26,7	61,9	61,4	60,4
Calidad de superficies								
Placa 1	1	3	4	3,5	2,5	4	3	2,5
Placa 2	3	3,5	4,5	4,5	3,5	4,5	3	3
Resistencia al rayado								
Placa 1	1	1,5	1,5	2	1,5	2	1,5	1,5
Placa 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de composiciones moldeables que contienen
- A) una poliamida termoplástica,
- B) una composición que contiene
- 5 b1) un copolímero injertado que contiene un caucho como base de injerto y una envoltura de injerto a base de monómeros insaturados y
- b2) un polímero de matriz así como
- C) un copolímero libre de caucho que contiene
- 10 c1) al menos 30 % en peso de unidades que se derivan de un monómero vinilaromático, respecto del peso total de todas las unidades que contiene C),
- c2) unidades que se derivan de un monómero que contiene un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos extremos de la poliamida A) y
- c3) unidades que se derivan de un monómero que no tiene grupos funcionales que reaccionen con los grupos extremos de la poliamida A),
- 15 mezclando los componentes, caracterizado porque en un primer paso se prepara un copolímero injertado (D) que contiene la cantidad total del componente C) y una cantidad parcial del componente A), y en un segundo paso el copolímero injertado D) se mezcla con los otros componentes y la cantidad restante del componente A).
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero injertado (D) contiene de 5 a 95 % en peso de componente C) y 5 a 95 % en peso de componente A).
- 20 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque para la preparación del copolímero injertado D) la proporción molar entre los grupos funcionales del componente C) y los grupos extremos amino de la poliamidas A) es de 0,8 : 1 a 1,3 : 1.
4. Método según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el copolímero C) es un terpolímero hecho de estireno, anhídrido maléico y acrilonitrilo.
- 25 5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente B) es un ABS.
6. Método según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las composiciones moldeables contienen de 0,3 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de la composición moldeable, de un estearato o de un aceite de silicona o de una mezcla de los mismos.
7. Composiciones moldeables que pueden obtenerse mezclando
- 30 A) una poliamida termoplástica,
- B) una composición que contienen
- b1) un copolímero injertado que contiene un caucho como base de injerto y una envoltura de injerto a base de un monómero insaturado y
- b2) un polímero de matriz con un copolímero injertado (D), que contiene
- 35 C) un copolímero libre de caucho que contiene
- c1) al menos 30 % en peso de unidades que se derivan de un monómero vinilaromático respecto del peso total de todas las unidades que contiene C),
- c2) unidades que se derivan de un monómero que contiene un grupo funcional que puede reaccionar con los grupos extremos de la poliamida A) y

c3) unidades que se derivan de un monómero que no contiene funcionales que reaccionen con los grupos extremos de la poliamida A), y una cantidad parcial de la poliamida A).

8. Composiciones moldeables según la reivindicación 7, que contiene de 0,3 a 1,5 % en peso, respecto del peso total de la composición moldeable, de un estearato o de un aceite de silicona o de una mezcla de los mismos.

5 9. Uso de las composiciones moldeables según las reivindicaciones 7 a 8 para la realización de partes moldeadas, láminas, fibras o espumas.

10. Partes moldeadas, láminas, fibras o espumas que pueden obtenerse de composiciones moldeables según las reivindicaciones 7 a 8.