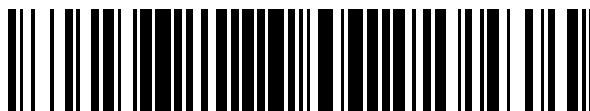


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 805**

51 Int. Cl.:
B29C 45/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08855931 .5**
96 Fecha de presentación: **02.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2219843**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas con formación de depósito reducida**

30 Prioridad:
04.12.2007 EP 07122265

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2012

73 Titular/es:
STYROLUTION GMBH (100.0%)
ERLENSTRASSE 2
60325 FRANKFURT AM MAIN, DE

72 Inventor/es:
FISCHER, WOLFGANG y
EHRENSTEIN, MORITZ

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 390 805 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 fabricación de piezas moldeadas con formación de depósito reducida

- 5 La invención se refiere a procedimientos para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas M con formación de depósito reducida en la herramienta de conformación.

Además, la presente invención se refiere al uso de masas de moldeo M en los procedimientos según la invención, así como a piezas moldeadas que pueden fabricarse según los procedimientos según la invención.

- 10 En el estado de la técnica se describen las masas de moldeo termoplásticas más variadas, así como procedimientos para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de estas masas de moldeo termoplásticas. En estos procedimientos de conformación se funden plásticos y se comprimen por boquillas, por ejemplo, en moldes o sobre cintas transportadoras. Un problema que frecuentemente aparece en estos procedimientos de conformación es la
15 formación de depósitos de moldeo sobre las herramientas de conformación, aquí preferiblemente en la zona de bebedero y de aireación, y/o sobre las superficies de la pieza moldeada. Los depósitos están constituidos por precipitaciones del plástico. Pueden resultar, por ejemplo, de impurezas o coadyuvantes del proceso de producción o de aditivos habituales en plásticos como agentes ignífugos, lubricantes o pigmentos. Estos depósitos de moldeo
20 pueden conducir a una calidad superficial empeorada de las piezas moldeadas, problemas en las impresiones o adhesiones y un mal moldeo de las cavidades.

- El documento WO 98/28344 da a conocer, por ejemplo, procedimientos para la preparación de masas de moldeo termoplásticas en los que dispersiones de caucho injertado se coagulan no mediante la adición de ácidos o sales como coagulantes, sino por una precipitación por cizallamiento mecánico especial. De esta manera se evitan en
25 gran medida impurezas en las masas de moldeo termoplásticas que pueden conducir a una alteración de las propiedades del producto. No se dan a conocer los contenidos de las posibles sales, ácidos o impurezas. Tampoco se facilitan indicaciones sobre fabricación de piezas moldeadas a partir de estas masas de moldeo termoplásticas.

- El documento DE 44 08 213 A1 describe masas de moldeo de ABS que contienen 0,001 al 0,3% en peso de sales especiales, entre ellas también determinados compuestos de magnesio y calcio. El procesamiento de estas masas de moldeo de ABS será posible a mayor temperatura para dar una pieza moldeada con decoloración reducida y, por tanto, un color intrínseco mejorado de los polímeros. No se tratan otras posibles dificultades en la fabricación de las
30 piezas moldeadas, especialmente una disminución de la formación de depósito de moldeo.

- La invención dada a conocer en el documento WO 02/42347 se basa en el objetivo de evitar depósitos de moldeo en la fabricación de piezas moldeadas. La solución de este objetivo consiste según este documento en la adición de un sistema de tampón de pH después de terminar la polimerización del polímero elástico de caucho. No se dan a conocer las proporciones cuantitativas de los posibles compuestos de magnesio o calcio en las masas de moldeo termoplásticas preparadas de esta forma.
40

- La invención dada a conocer en el documento WO 01/48070 se basa en el objetivo de minimizar o evitar depósitos de moldeo en la fabricación de piezas moldeadas. La solución de este objetivo consiste según este documento en la adición del 0,02 al 10% en peso de un óxido de magnesio (correspondientemente a 120 a 60.000 mg/kg de Mg) que presenta un índice de ácido cítrico de < 1.500 s como aditivo en la fabricación de piezas moldeadas.
45

- Según la exposición del documento EP 630 938 A1, las masas de moldeo termoplásticas ignífugas presentan en el moldeo por inyección para dar piezas moldeadas una superficie uniforme sin decoloraciones, exudaciones y desprendimiento de gases cuando el agente ignífugo utilizado presenta un contenido de magnesio de 50 mg/kg o inferior. De ninguna parte del documento puede extraerse que el contenido de magnesio de toda la masa de moldeo termoplástica pudiera tener importancia en cuanto a la solución del objeto subyacente.
50

- Era objetivo de la presente invención proporcionar procedimientos para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas que presentaran una formación de depósito reducida en la herramienta de conformación y/o la superficie de la pieza moldea en comparación con los procedimientos conocidos.
55

- Correspondientemente se encontraron los procedimientos definidos al principio, siendo esencial según la invención que las masas de moldeo termoplásticas M contengan compuestos de magnesio y/o calcio en una cantidad de 0 mg/kg a 100 mg/kg (calculada como la suma de los mg de Mg y los mg de Ca por kg de masa de moldeo termoplástica M y determinada mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)).
60

- Los procedimientos según la invención para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas M presentan una formación de depósito reducida en la herramienta de conformación y/o la superficie de la pieza moldeada en comparación con los procedimiento conocidos.
65

A continuación se describen los procedimientos según la invención, así como los otros usos y objetos según la invención.

5 Es esencial según la invención que para la fabricación de piezas moldeadas por conformación se utilicen masas de moldeo termoplásticas M como sustancia de partida que contienen hasta 75 mg/kg, especialmente de 5 mg/kg a 50 mg/kg (respectivamente calculada como la suma de los mg de Mg y los mg de Ca por kg de masa de moldeo termoplástica M). Los contenidos de magnesio y calcio de las masas de moldeo termoplásticas se determinan mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES); este procedimiento es conocido para el experto y se describe en la bibliografía.

10 Compuestos de magnesio y/o calcio preferiblemente utilizables son óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de magnesio, carbonato de magnesio, estearato de magnesio, hidróxido cálcico, carbonato cálcico, sulfato de calcio, estearato de calcio o mezclas de dos o más de los compuestos mencionados. Se prefieren especialmente sulfato de magnesio y estearato de magnesio.

15 Las masas de moldeo termoplásticas M pueden contener como componente de plástico en principio todos los polímeros termoplásticos conocidos para el experto y descritos en la bibliografía; también son adecuadas mezclas de varios de estos polímeros termoplásticos.

20 Polímeros termoplásticos adecuados son, por ejemplo:

- poliolefinas como polietileno y polipropileno,
- poli(cloruro de vinilo),
- polímeros de estireno como poliestireno (modificado de forma resistente al impacto o no resistente al impacto),
- 25 - copolímeros vinilaromáticos modificados con resistencia al impacto como ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) y MABS (ABS transparente que contiene unidades de metacrilato),
- copolímeros de bloques de estireno-butadieno ("SBC"), especialmente elastómeros termoplásticos basados en estireno ("S-TPE"),
- poliamidas,
- 30 - poliésteres como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de etilenglicol) (PETG) y poli(tereftalato de butileno) (PBT),
- policarbonato (por ejemplo, Makrolon® de Bayer AG),
- poli(metacrilato de metilo) (PMMA),
- poli(éter)sulfonas y
- 35 - poli(óxido de fenileno) (PPO).

Polímeros termoplásticos que pueden utilizarse preferiblemente como componente de plástico de las masas de moldeo termoplásticas M son uno o varios polímeros seleccionados del grupo ASA, ABS, poliamidas y poliésteres.

40 Copolímeros vinilaromáticos modificados con resistencia al impacto preferidos son copolímeros modificados con resistencia al impacto de monómeros vinilaromáticos y cianuros de vinilo (SAN). Como SAN con resistencia al impacto se utilizan preferiblemente polímeros de ASA y/o polímeros de ABS, así como polímeros de (met)acrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno ("MABS", ABS transparente), pero también mezclas de SAN, ABS, ASA y MABS con otros termoplásticos como policarbonato, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), PVC, poliolefinas.

Por polímeros de ASA se entiende en general polímeros de SAN modificados con resistencia al impacto en los que copolímeros de injerto elásticos de caucho de compuestos vinilaromáticos, especialmente estireno, y cianuros de vinilo, especialmente acrilonitrilo, están presentes en cauchos de poli(acrilato de alquilo) en una matriz de copolímero de especialmente estireno y/o α -metilestireno y acrilonitrilo. El experto conoce polímeros de ASA y se han descrito en la bibliografía, por ejemplo, en DIN EN ISO 6402-1 DE de febrero de 2003.

Por polímeros de ABS se entiende en general polímeros de SAN modificados con resistencia al impacto en los que polímeros de dieno, especialmente 1,3-polibutadieno, están presentes en una matriz de copolímero de especialmente estireno y/o α -metilestireno y acrilonitrilo. El experto conoce polímeros de ABS y se han descrito en la bibliografía, por ejemplo, en DIN EN ISO 2580-1 DE de febrero de 2003.

60 Polímeros termoplásticos que además pueden utilizarse preferiblemente como componente de plástico de las masas de moldeo termoplásticas M son poliolefinas semicristalinas, como homo- o copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, así como copolímeros de etileno con acetato de vinilo, alcohol vinílico, acrilato de etilo, acrilato o metacrilato de butilo. Se utiliza preferiblemente un polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polipropileno (PP), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímero de etileno-acrilo. Se prefiere especialmente polipropileno.

65 Polímeros termoplásticos que también pueden utilizarse preferiblemente como componente de plástico de las masas de moldeo termoplásticas M son policarbonatos. Los policarbonatos tienen preferiblemente un peso molecular (M_w)

promedio en peso, determinado mediante cromatografía de exclusión molecular en tetrahidrofurano contra patrones de poliestireno) en el intervalo de 10.000 a 60.000 g/mol. Pueden obtenerse, por ejemplo, correspondientemente a los procedimientos del documento DE-B-1 300 266 por policondensación de interfase o según el procedimiento del documento DE-A-1 495 730 mediante reacción de carbonato de difenilo con bisfenoles. El bisfenol preferido es 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, en general se denomina, como también a continuación, bisfenol A.

En lugar del bisfenol A también pueden usarse otros compuestos de dihidroxi aromáticos, especialmente 2,2-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,6-dihidroxi-naftaleno, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfano, éter 4,4'-dihidroxi-difenílico, sulfito de 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 1,1-di-(4-hidroxifenil)etano, 4,4'-dihidroxi-difenil o dihidroxidifenilcicloalcano, preferiblemente dihidroxidifenilciclohexanos o dihidroxilciclopentanos, especialmente 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, así como mezclas de los compuestos de dihidroxi previamente mencionados.

Policarbonatos especialmente preferidos son aquellos basadas en bisfenol A o bisfenol A junto con hasta el 80% en moles de los compuestos de dihidroxi aromáticos previamente mencionados.

Policarbonatos adecuados especialmente buenos son aquellos que contienen unidades que se derivan de ésteres de resorcinol o alquilresorcinol como se describen, por ejemplo, en los documentos WO 00/61664, WO 00/15718 o WO 00/26274; aquellos policarbonatos son comercializados, por ejemplo, por General Electric Company con la marca SolIX®.

También pueden usarse copolicarbonatos según el documento US-A 3 737 409; a este respecto son de especial interés copolicarbonatos basados en bisfenol A y di-(3,5-dimetil-dihidroxifenil)sulfona, que destacan por una alta termoestabilidad dimensional. Además, es posible utilizar mezclas de diferentes policarbonatos.

En las masas de moldeo termoplásticas M son preferiblemente adecuados cualquier poliuretano termoplástico aromático o alifático como polímero termoplástico, preferiblemente son adecuados poliuretanos termoplásticos alifáticos amorfos que son transparentes. El experto conoce los poliuretanos termoplásticos alifáticos y su preparación, por ejemplo, por los documentos EP-B1 567 883 o DE-A 10321081, y están comercialmente disponibles, por ejemplo, con los nombres Texin® y Desmopan® de Bayer Aktiengesellschaft.

Las masas de moldeo termoplásticas M pueden contener todos los aditivos conocidos para el experto y habituales en los plásticos descritos en la bibliografía. Estos aditivos habituales en los plásticos no contienen preferiblemente esencialmente ningún compuesto de magnesio y/o calcio. El término "esencialmente ningún" significa que el contenido de compuestos de magnesio y/o calcio en los aditivos habituales en los plásticos se encuentra por debajo del límite de detección del procedimiento de análisis de ICP-AES.

Aditivos habituales en los plásticos en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, estabilizadores y retardantes de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, colorantes y pigmentos y plastificantes, así como fibras, por ejemplo, fibras de vidrio o fibras de carbono.

Los retardantes de la oxidación y los estabilizadores térmicos que pueden añadirse a la masa de moldeo termoplástica M según la invención son, por ejemplo, halogenuros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo, halogenuros de sodio, potasio, litio. Además, pueden usarse fluoruro de cinc y cloruro de cinc. Además, pueden utilizarse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, dado el caso junto con ácidos que contienen fósforo o sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferiblemente en concentraciones de hasta el 1% en peso, referido al peso de las masas de moldeo termoplásticas M.

Ejemplos de estabilizadores de UV son distintos resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidas que en general se utilizan en cantidades de hasta el 2% en peso, referido al peso de las masas de moldeo termoplásticas M.

Lubricantes y agentes de desmoldeo que pueden añadirse generalmente en cantidades de hasta el 1% en peso, referido al peso de las masas de moldeo termoplásticas M, son ácido esteárico, alcohol estearílico, ésteres alquílicos y amidas de ácido esteárico, así como ésteres de pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. También pueden utilizarse sales de cinc o aluminio de ácido esteárico, así como dialquilcetonas, por ejemplo, diestearilcetona. Según la invención son especialmente adecuados los estearatos, así como N,N'-etilen-bis-estearamida.

Como fibras de vidrio, en las masas de moldeo M según la invención pueden utilizarse todas las fibras de vidrio conocidas para el experto y descritas en la bibliografía (véase, por ejemplo, Milewski, J.V., Katz, H.S. "Handbook of Reinforcements for Plastics", pág. 233 y siguientes, Van Nostrand Reinhold Company Inc, 1987).

Las masas de moldeo termoplásticas M que pueden utilizarse con especial preferencia en los procedimientos según la invención contienen, además del al menos un compuesto de magnesio y/o calcio,

- A) 20 al 100% en peso, preferiblemente 30 al 100% en peso, con especial preferencia 40 al 100% en peso, de al menos un copolímero vinilaromático modificado con resistencia al impacto seleccionado del grupo de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) y copolímeros de metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS),
- 5 B) 0 al 80% en peso, preferiblemente 0 al 70% en peso, con especial preferencia 0 al 60% en peso, de al menos un policarbonato (PC) y
- C) 0 al 60% en peso, preferiblemente 0 al 45% en peso, con especial preferencia 0 al 25% en peso, de otros aditivos habituales en los plásticos,
- 10 estando los porcentajes en pesos referidos respectivamente al peso total de los componentes A) a C) y dando juntos el 100% en peso.

Las masas de moldeo termoplásticas M pueden prepararse según procedimientos conocidos para el experto y descritos en la bibliografía, especialmente por mezcla en la masa fundida de polímeros termoplásticos, del compuesto de magnesio y/o calcio y dado el caso de los aditivos habituales en los plásticos en una prensa extrusora de husillo.

15

Como prensas extrusoras de husillo pueden usarse prensas extrusoras de un solo husillo o prensas extrusoras de doble husillo que giran en el mismo sentido y enlazados, como también que giran en sentido contrario engranados, como también pueden estar no engranados. Se utilizan preferiblemente prensas extrusoras de doble husillo. Se prefieren especialmente prensas extrusoras de doble husillo engranados que giran en el mismo sentido. Prensas extrusoras de husillo adecuadas se describen, por ejemplo, en Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, Munich, Wien, edición 26, 1995, páginas 191 a 246.

20

En los procedimientos según la invención para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas M la conformación se realiza preferiblemente mediante extrusión, especialmente extrusión para dar gránulo, láminas, placas, barras o perfiles, o por moldeo por inyección para dar cuerpos moldeados; se prefiere especialmente el moldeo por inyección para dar cuerpos moldeados. Los procedimientos mencionados de extrusión y de moldeo por inyección, así como los dispositivos usados a este respecto, son conocidos como tales para el experto y se describen en la bibliografía.

25

30

Mediante la utilización de las masas de moldeo termoplásticas M que contienen compuestos de magnesio y/o calcio en la cantidad anteriormente mencionada en los procedimientos según la invención se consigue una formación de depósito reducida en la herramienta de conformación en comparación con los procedimientos conocidos para la conformación.

35

Piezas moldeadas especialmente preferidas que pueden fabricarse según los procedimientos según la invención son, por ejemplo, artículos domésticos, componentes electrónicos, aparatos médicos, componentes para automóviles y materiales de construcción, especialmente tarjetas de chip moldeadas por inyección y bloques de construcción de juguete, carcasas para piezas eléctricas y electrónicas, por ejemplo, robots de cocina, maquinillas de afeitar, teléfonos, aspiradoras, carcasas para monitores, teclados, cortadores de césped eléctricos, trenes de juguete, lavadoras, lavavajillas, frigoríficos, piezas para el interior de vehículos, y para la utilización exterior en vehículos, por ejemplo, tapacubos, espejos exteriores (coloreados, barnizados o galvanizados), parrillas delanteras y alerones.

40

45

Las piezas moldeadas fabricadas según los procedimientos según la invención presentan una calidad superficial mejorada por la formación de depósito reducida en la conformación en comparación con piezas moldeadas que pueden fabricarse según procedimientos conocidos.

50 La invención se explica más detalladamente a continuación mediante ejemplos.

Ejemplos:

Los ejemplos con el prefijo "C" no son según la invención y sirven de comparación.

55

Sustancias de partida, masas de moldeo M y masas de moldeo comparativas M-C, así como su preparación:

Las masas de moldeo con el prefijo "C" no son según la invención y sirven de comparación.

60 Preparación de cauchos de injerto:

Preparación de un caucho de injerto de butadieno A:

A 65°C, 60 partes en peso de butadieno se polimerizaron hasta una conversión de monómero del 98% en peso en una disolución de 0,6 partes en peso de terc-dodecilmercaptano, 0,7 partes en peso de estearato de potasio como emulsionante, 0,2 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,2 partes en peso de hidrogenocarbonato de

65

sodio en 80 partes en peso de agua. El látex obtenido se aglomeró mediante la adición de 2,5 partes en peso de una emulsión al 10% en peso de un copolímero de 96% en peso de acrilato de etilo y 4% en peso de metacrilamida. A la dispersión así obtenida se añadieron 40 partes en peso de agua, 0,4 partes en peso de estearato de potasio y 0,2 partes en peso de peroxodisulfato de potasio. A continuación se añadieron 40 partes en peso de una mezcla de 70% en peso de estireno y 30% en peso de acrilonitrilo en el transcurso de 4 horas y la mezcla se mantuvo con agitación a 70°C. Después de terminar la polimerización mixta de injerto, el caucho de injerto de butadieno precipitó en la dispersión mediante disolución de sulfato de magnesio a 89°C y se secó en corriente de aire caliente.

Preparación de un caucho de injerto de butadieno B:

La preparación del polímero de injerto de butadieno B se realizó hasta terminar la polimerización mixta de injerto como se ha descrito en la preparación del caucho de injerto de butadieno A. Sin embargo, la posterior precipitación del caucho de injerto de butadieno B en la dispersión no se realizó mediante disolución de sulfato de magnesio, sino por precipitación por congelación en una máquina de hielo en escamas, posterior sinterización de 30 minutos a 121°C y posterior enfriamiento a 60°C. A continuación se eliminó el agua en una centrífuga. A continuación, el caucho de injerto de butadieno previamente deshidratado de esta forma (contenido de humedad residual de aproximadamente el 30% en peso) se secó en corriente de aire caliente.

Preparación de un caucho de injerto de acrilato H:

17,5 partes en peso de acrilato de butilo y 0,1 partes en peso de metacrilato de alilo se calentaron en 150 partes en peso de agua con adición de 0,2 partes en peso de estearato de potasio, 0,3 partes en peso de persulfato de potasio, 0,3 partes en peso de hidrogenocarbonato de sodio y 0,15 partes en peso de pirofosfato de sodio con agitación a 60°C. 10 minutos después de empezar la reacción de polimerización, en el transcurso de 3 horas se añadió una mezcla de 82 partes en peso de acrilato de butilo y 0,4 partes en peso de metacrilato de alilo. Después de terminar la adición de monómero se polimerizó posteriormente otra hora. A una carga inicial de 2,5 partes en peso del látex de caucho así obtenido se dosificaron después de la adición de 50 partes en peso de agua y 0,1 partes en peso de peroxodisulfato de potasio en el transcurso de 3 horas al mismo tiempo y separados entre sí tanto una mezcla de 49 partes en peso de acrilato de butilo y 0,25 partes en peso de metacrilato de alilo, como también una disolución de 0,5 partes en peso de estearato de potasio en 25 partes en peso de agua a 60°C. Después del final de la dosificación se polimerizó posteriormente 2 horas. 150 partes en peso del látex de caucho así obtenido se mezclaron con 20 partes en peso de estireno y 60 partes en peso de agua y se calentó con agitación 3 horas a 65°C después de la adición de otras 0,03 partes en peso de peroxodisulfato de potasio y 0,05 partes en peso de peróxido de lauroilo. Esta dispersión de polímero mixto de injerto se polimerizó sin más aditivos con 20 partes en peso de una mezcla de estireno y acrilonitrilo (relación en peso 75:25) otras 3 horas. Después de terminar la polimerización mixta de injerto, el polímero de injerto de acrilato precipitó en la dispersión mediante disolución de sulfato de magnesio a 91°C y se secó en corriente de aire caliente.

Preparación de un caucho de injerto de acrilato I:

La preparación del polímero de injerto de acrilato I se realizó hasta terminar la polimerización mixta de injerto como se ha descrito en la preparación del polímero de injerto de acrilato H. Sin embargo, la posterior precipitación del polímero de injerto de acrilato I en la dispersión no se realizó mediante disolución de sulfato de magnesio, sino por precipitación por congelación en una máquina de hielo en escamas, posterior sinterización de 30 minutos a 121°C y posterior enfriamiento a 60°C. A continuación se eliminó el agua en una centrífuga. A continuación, el polímero de injerto de acrilato previamente deshidratado de esta forma (contenido de humedad residual de aproximadamente el 30% en peso) se secó en corriente de aire caliente.

Preparación de masas de moldeo M y masas de moldeo comparativas M-C:

Preparación de la masa de moldeo M-C-C (ABS):

48 partes en peso del polímero de injerto de butadieno secado A se extruyeron y se granularon con 52 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 24% en peso y un índice de viscosidad de 64 a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 510 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de la masa de moldeo M-D (ABS):

48 partes en peso del polímero de injerto de butadieno secado B se extruyeron y se granularon con 52 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 24% en peso y un índice de viscosidad de 64 a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de la masa de moldeo M-E (ABS):

5 20 partes en peso del polímero de injerto de butadieno secado B se extruyeron y se granularon con 20 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 24% en peso y un índice de viscosidad de 64 y 60 partes en peso de un copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo con un contenido de acrilonitrilo del 30% en peso y un índice de viscosidad de 57 a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

10 Preparación de la masa de moldeo M-C-J (ASA):

15 45 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado H se extruyeron y se granularon con 50 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 19% en peso y un índice de viscosidad de 100 a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 370 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de masa de moldeo M-K (ASA):

20 La preparación de la masa de moldeo M-K se realizó como la de la masa de moldeo M-C-J, utilizándose en lugar del polímero de injerto de acrilato H el polímero de injerto de acrilato I. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a <3 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de la masa de moldeo M-C-L (ASA):

25 45 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado H se extruyeron y se granularon con 55 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 35% en peso y un índice de viscosidad de 80 a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 360 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

30 Preparación de la masa de moldeo M-M (ASA):

35 La preparación de masa de moldeo M-M se realizó como la de la masa de moldeo M-C-L, utilizándose en lugar del polímero de injerto de acrilato H el polímero de injerto de acrilato I. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a <3 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de la masa de moldeo M-C-N (mezcla de ASA/PC):

40 20 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado H se extruyeron y se granularon con 20 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 35% en peso y un índice de viscosidad de 80 y 60 partes en peso de un gránulo de un policarbonato habitual en el comercio, Makrolon® 2800 de Bayer Material Science AG, a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 135 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

45 Preparación de la masa de moldeo M-O (mezcla de ASA/PC):

50 8,5 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado H se extruyeron y se granularon con 8,5 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado I, 13 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 19% en peso y un índice de viscosidad de 70 y 60 partes en peso de un gránulo de un policarbonato habitual en el comercio, Makrolon® 2800 de Bayer Material Science AG, a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 36 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

55 Preparación de masa de moldeo M-P (mezcla de ASA/PC):

60 30 partes en peso del polímero de injerto de acrilato secado I se extruyeron y se granularon con 10 partes en peso de un gránulo de un copolímero de estireno-acrilonitrilo habitual en el comercio con un contenido de acrilonitrilo del 19% en peso y un índice de viscosidad de 70 y 60 partes en peso de un gránulo de un policarbonato habitual en el comercio, Makrolon® 2800 de Bayer Material Science AG, a 250°C en una prensa extrusora de doble husillo ZSK 30. El contenido de magnesio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Preparación de la masa de moldeo M-C-Q (MABS):

65 Se utilizó un gránulo de una mezcla de PMMA/ABS habitual en el comercio, Terluc® BX 13010 de BASF SE. El

contenido de magnesio en el gránulo ascendió a 212 mg/kg, el contenido de calcio en el gránulo ascendió a < 3 mg/kg.

Procedimientos de medición:

5 Determinación de los contenidos de magnesio y calcio:

10 Se determinaron los contenidos de magnesio y calcio de las masas de moldeo M y de las masas de moldeo comparativas M-C anteriormente mencionadas quemándose una cantidad respectivamente pesada del gránulo de plástico en cuestión, sometiendo el residuo de combustión a una digestión con sosa-bórax, disolviendo a continuación el residuo de digestión en ácido clorhídrico y determinando el contenido de Mg y Ca de la disolución de ácido clorhídrico mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES).

Fabricación de piezas moldeadas y formación de depósito de moldeo:

15 Para determinar la formación de depósito de moldeo en la fabricación de piezas moldeadas, las masas de moldeo M y las masas de moldeo comparativas M-C anteriormente mencionadas se dosificaron como gránulo bajo condiciones idénticas a un máquina de moldeo por inyección, se fundieron y se inyectaron en un molde con cordón de unión para probetas para ensayos de tracción sin oficios de desgasificación. La inyección de la probeta para ensayos de tracción se realizó en este molde desde ambos lados extremos, de manera que los dos frentes de fusión se encontraron en el centro del molde y dieron un cordón de unión. Después de respectivamente 500 chorros de inyección, es decir, probetas para ensayos de tracción moldeadas por inyección, el molde se desmontó, los depósitos de moldeo que se produjeron en la proximidad del cordón de unión se examinaron visualmente y se evaluaron según una escala de 1 (muy buena, ningún depósito de moldeo) a 6 (insatisfactoria, considerables depósitos de moldeo). Las evaluaciones respectivas se reproducen en la Tabla 1.

Tabla 1*:

| Ejemplo | Masa de moldeo | Contenido de Ca de la masa de moldeo [mg/kg] | Contenido de Mg de la masa de moldeo [mg/kg] | Evaluación de la formación de depósito de moldeo |
|---------|----------------|--|--|--|
| C-1 | M-C-C | <3 | 510 | 5 |
| 2 | M-D | <3 | <3 | 2 |
| 3 | M-E | <3 | <3 | 2 |
| C-4 | M-C-J | <3 | 370 | 4-5 |
| 5 | M-K | < 3 | <3 | 2 |
| C-6 | M-C-L | <3 | 360 | 4-5 |
| 7 | M-M | <3 | <3 | 2 |
| C-8 | M-C-N | 11 | 135 | 3 |
| 9 | M-O | 5 | 36 | 2-3 |
| 10 | M-P | 8 | <3 | 2 |
| C-11 | M-C-Q | <3 | 212 | 4 |

* Los ejemplos y masas de moldeo con el prefijo "V" son no según la invención y sirven de comparación

30 Los ejemplos confirman que los procedimientos según la invención para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas M presentan una formación de depósito reducida en la herramienta de conformación y/o la superficie de la pieza moldeada en comparación con los procedimientos conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas por conformación de masas de moldeo termoplásticas M con formación de depósito reducida en la herramienta de conformación, **caracterizado por que** las masas de moldeo termoplásticas M contienen al menos un compuesto de magnesio y/o calcio en una cantidad de 3 mg/kg a 75 mg/kg (calculada como la suma de los mg de Mg y los mg de Ca por kg de masa de moldeo termoplástica M y determinada mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las masas de moldeo termoplásticas M contienen, además del al menos un compuesto de magnesio y/o calcio,
- A) 20 al 100% en peso de al menos un copolímero vinilaromático modificado con resistencia al impacto seleccionado del grupo de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) y copolímeros de metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS),
 - B) 0 al 80% en peso de al menos un policarbonato (PC) y
 - C) 0 al 60% en peso de otros aditivos habituales en los plásticos,
- estando los porcentajes en pesos referidos respectivamente al peso total de los componentes A) a C) y dando juntos el 100% en peso.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la conformación se realiza mediante extrusión dando gránulo, láminas, placas, barras o perfiles.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la conformación se realiza por moldeo por inyección dando cuerpos moldeados.
5. Uso de masas de moldeo M que contienen al menos un compuesto de magnesio y/o calcio en una cantidad de 3 mg/kg a 75 mg/kg (calculada como la suma de los mg de Mg y los mg de Ca por kg de masa de moldeo termoplástica M y determinada mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)) para reducir la formación de depósito en la herramienta de conformación en la preparación de piezas moldeadas.
6. Piezas moldeadas que pueden fabricarse según uno de los procedimientos según las reivindicaciones 1 a 4.
7. Masas de moldeo termoplásticas M para la fabricación de piezas moldeadas según el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 que contienen al menos un compuesto de magnesio y/o calcio en una cantidad de 3 mg/kg a 75 mg/kg (calculada como la suma de los mg de Mg y los mg de Ca por kg de masa de moldeo termoplástica M y determinada mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)).