

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 189**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/04** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10702110 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2393878**

54 Título: **Materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de estireno y poliamidas con resistencia a la intemperie mejorada**

30 Prioridad:

**06.02.2009 EP 09152296**

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

**26.03.2013**

73 Titular/es:

**STYROLUTION GMBH (100.0%)  
Erlenstrasse 2  
60325 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;  
BLINZLER, MARKO;  
SCHWEIGER, CHRISTIAN y  
SCHNEIDEREIT, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 399 189 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

5 Materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de estireno y poliamidas con resistencia a la intemperie mejorada

La invención se refiere a materiales de moldeo termoplásticos que contienen copolímeros de estireno y poliamidas, a procedimientos para su producción, a su uso así como a cuerpos moldeados, fibras y láminas producidos a partir de los mismos.

10 Las mezclas de polímeros a partir de copolímeros de estireno y poliamidas son en sí conocidas. Las mezclas binarias de poliamidas y copolímeros de estireno presentan, debido a la incompatibilidad entre la poliamida y por ejemplo un polímero de estireno-acrilonitrilo, muy pobres tenacidades. Mediante el uso de copolímeros de estireno-acrilonitrilo (copolímeros de SAN) funcionalizados puede aumentarse significativamente la tenacidad de las mezclas. Además, los productos de este tipo presentan propiedades interesantes tales como una elevada resistencia al impacto, buena fluidez y resistencia a productos químicos. Como mediadores de compatibilidad son adecuados sobre todo terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, terpolímeros de estireno-N-fenilmaleinimida-anhídrido de ácido maleico y copolímeros de metacrilato de metilo-anhídrido de ácido maleico. A partir de esto se deduce que los grupos terminales amino o carboxilo de las poliamidas reaccionan con los grupos funcionales de los copolímeros y terpolímeros mencionados, generándose copolímeros *in situ*, que producen la compatibilidad entre la fase de copolímero de estireno y la fase de poliamida. Tales mezclas de polímero con superficies de contacto modificadas se denominan en general como aleaciones de polímero.

20 Para muchas aplicaciones, las mezclas de copolímero de estireno-poliámida conocidas hasta el momento presentan una estabilidad frente a UV insuficiente. Puede conseguirse una mejora de la resistencia a la intemperie por ejemplo mediante el uso de modificadores de la resistencia al impacto, que no presentan ningún doble enlace olefínico. Su uso puede llevar, junto a mayores costes de material, también a una disminución significativa de la resistencia al choque con probeta entallada a bajas temperaturas. También pueden utilizarse poliamidas con grupos terminales de piperidina con impedimento estérico como estabilizadores de HALS. El uso de los materiales de moldeo que contienen por ejemplo triacetondiamina (TAD) lleva sin embargo, en condiciones de tratamiento desfavorables, a una caída del trabajo de deterioro a bajas temperaturas.

25 Por el documento WO 2005/040281 se conocen materiales de moldeo termoplásticos que contienen poliamida con grupos terminales de TAD, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, cauchos de injerto y con frecuencia anhídrido de ácido ftálico. Los materiales de moldeo descritos no presentan un perfil de propiedades óptimo para todas las aplicaciones.

30 Es objetivo de la presente invención la provisión de materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de estireno y poliamidas con estabilidad de color mejorada y buena fluidez así como buena resistencia al impacto a temperatura ambiental y bajas temperaturas así como un trabajo de deterioro mejorado a bajas temperaturas. Éstos no deben mostrar ninguna textura de rayas de tigre tras fundición inyectada y deben ser estables a la intemperie.

El objetivo se soluciona según la invención mediante un material de moldeo termoplástico que contiene,

45 a) del 3 al 78 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico, como componente A,

b) del 15 al 90 % en peso de una o varias poliamidas como componente B,

50 c) del 5 al 50 % en peso de uno o varios cauchos de injerto que modifican la resistencia al impacto sin dobles enlaces olefínicos en la fase de caucho como componente C,

d) del 1 al 25 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno, que, con respecto al componente D total, presentan del 0,5 al 5 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico, como componente D,

55 e) del 1 al 30 % en peso de uno o varios cauchos adicionales a base de monómeros olefínicos sin estructura de núcleo-envuelta y con al menos el 0,1 % en peso de monómeros funcionales como componente E,

60 f) del 0 al 50 % en peso de uno o varios materiales de relleno en forma de fibra o en forma de partícula como componente F,

g) del 0 al 40 % en peso de aditivos adicionales como componente G, dando como resultado la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F y G el 100 % en peso.

65 Según la invención se encontró que una combinación especial de copolímeros de estireno y poliamida con un porcentaje específico de copolímeros de estireno que contienen unidades de anhídrido de ácido maleico y cauchos funcionales además de cauchos de injerto lleva a las ventajas según la invención.

## ES 2 399 189 T3

El porcentaje del componente A en los materiales de moldeo termoplásticos asciende a del 3 al 78 % en peso, preferentemente del 8 al 52 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso.

5 El componente B está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 15 al 90 % en peso, preferentemente del 25 al 55 % en peso, en particular del 35 al 45 % en peso.

El componente C está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 45 % en peso, en particular del 20 al 35 % en peso.

10 El componente D está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, en particular del 3 al 7 % en peso.

15 El componente E está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 1,5 al 10 % en peso, en particular del 2 al 5 % en peso.

El componente F está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 25 % en peso, en particular del 0 al 8 % en peso. Siempre que esté presente el componente F, está contenido preferentemente una cantidad mínima del 0,1 % en peso.

20 El componente G está contenido en los materiales de moldeo termoplásticos en una cantidad del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 30 % en peso, en particular del 0 al 17 % en peso. Siempre que esté presente el componente G, su cantidad mínima asciende al 0,1 % en peso.

25 Siempre que estén presentes uno o varios de los componentes F o G, se reduce la cantidad posible como máximo de los componentes A a E de manera correspondiente en la cantidad mínima a alcanzar de los componentes F y/o G, de modo que en cada caso resulte una cantidad total del 100 % en peso.

### Componente A

30 Como componente A los materiales de moldeo termoplásticos según la invención contienen uno o varios copolímeros de estireno, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico. A este respecto en los copolímeros, además de estireno, puede estar presente cualquier comonomero adecuado. Preferentemente se trata de un copolímero de estireno-acrilonitrilo o copolímero de alfa-metilestireno-acrilonitrilo.

35 Como componente A de la matriz M termoplástica pueden utilizarse en principio todos copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo conocidos por el experto y que se describen en la bibliografía, o sus mezclas, siempre que sus mezclas tengan un índice de viscosidad VZ (medido según la norma DIN 53727 a 25 °C como disolución al 0,5 % en peso en dimetilformamida; este método de medición sirve también para todos los índices de viscosidad VZ que se mencionan a continuación) igual o inferior a 85 ml/g.

40 Los componentes A preferidos se forman a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de estireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo, así como 0 bis 5 % en peso, preferentemente 0 bis 4 % en peso, en particular 0 bis 3 % en peso de monómeros adicionales, dando como resultado el % en peso con respecto a en cada caso al peso del componente A y juntos el 100 % en peso.

45 Además los componentes A preferidos se forman a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de  $\alpha$ -metilestireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso de acrilonitrilo así como del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 4 % en peso, en particular del 0 al 3 % en peso de monómeros adicionales, dando como resultado el % en peso con respecto a en cada caso el peso del componente A y juntos el 100 % en peso.

50 Así mismo, los componentes A preferidos son mezclas de estos copolímeros de estireno-acrilonitrilo y estos copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo.

55 Como monómeros adicionales mencionados anteriormente pueden utilizarse todos los monómeros copolimerizables y distintos de anhídrido de ácido maleico, por ejemplo p-metilestireno, t-butilestireno, vinilnaftaleno, acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, por ejemplo aquéllos con restos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos.

60 Los copolímeros del componente A pueden producirse según métodos en sí conocidos. Pueden producirse por ejemplo mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa.

65 Los copolímeros de estireno están preferentemente libres de caucho.

## Componente B

5 Como componente B los materiales de moldeo termoplásticos según la invención contienen una o varias poliamidas con preferentemente, con respecto al componente B total, del 0,05 al 0,5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,2 % en peso de grupos terminales de triacetondiamina (TAD).

10 A este respecto puede tratarse de poliamidas libres de TAD, poliamidas que contienen TAD o también de mezclas de poliamidas con grupos terminales de TAD con poliamidas sin grupos terminales de TAD. En total con respecto al componente B pueden estar presentes preferentemente del 0,1 al 0,2 % en peso de grupos terminales de triacetondiamina. Preferentemente hay del 0,14 - 0,18 % en peso de grupos terminales de TAD, en particular del 0,15 al 0,17 % en peso de grupos terminales de TAD.

15 Como componente B se utiliza según la invención una poliamida, a partir de cuyos grupos terminales puede derivarse al menos una TDA a partir del compuesto de piperidina. Pueden utilizarse también mezclas de dos o varias poliamidas diferentes como componente B. Por ejemplo pueden usarse poliamidas de diferente estructura fundamental pero igual grupo terminal. En cambio también es posible utilizar poliamidas con estructura fundamental y grupos terminales iguales, que se derivan de compuestos de piperidina diferentes. Además es posible usar mezclas de poliamidas, que presentan diferentes contenidos en grupos terminales, que se derivan de los compuestos de piperidina.

20 Por poliamidas se entienden homopolímeros o copolímeros de poliamidas de cadena larga sintéticas, que como constituyente esencial presentan de manera recurrente grupos amida en la cadena principal de polímero. Ejemplos de tales poliamidas son nailon 6 (poli-caprolactama), nailon 6,6 (polihexametilnadipamida), nailon 4,6 (politetrametilnadipamida), nailon 5,10 (polipentametilenadipamida), nailon 6,10 (polihexametilensebacamida),  
25 nailon 7 (polienantolactama), nailon 11 (poliundecanolactama), nailon 12 (polidodecanolactama). Estas poliamidas tienen como es sabido el nombre de nailon.

La producción de poliamidas puede tener lugar en principio según dos procedimientos.

30 En el caso de la polimerización a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, tal como también en el caso de la polimerización a partir de aminoácidos, los grupos terminales de amino y carboxilo de los monómeros de partida u oligómeros de partida reaccionan entre sí con la formación de un grupo amida y agua. El agua puede retirarse a continuación de la masa de polímero. En el caso de la polimerización a partir de amidas de ácido carboxílico, los grupos terminales de amino y amida de los monómeros de partida u oligómeros de partida reaccionan entre sí con la  
35 formación de un grupo amida y amoniaco. El amoniaco puede retirarse a continuación de la masa de polímero.

Como monómeros de partida u oligómeros de partida para la producción de poliamidas son adecuados por ejemplo

40 (1) aminoácidos  $C_2$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_3$  a  $C_{18}$ , tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico, así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(2) amidas de aminoácido  $C_2$  a  $C_{20}$ , tales como amida del ácido 6-aminocaproico, amida del ácido 11-aminoundecanoico así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(3) productos de reacción de

45 (3a) alquilendiaminas  $C_2$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_2$  a  $C_{12}$ , tales como tetrametilendiamina o preferentemente hexametilendiamina, con  
(3b) un ácido dicarboxílico alifático  $C_2$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_2$  a  $C_{14}$ , tal como ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico o ácido adípico,

50 así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(4) productos de reacción de (3a), con

(4b) un ácido dicarboxílico aromático  $C_8$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_8$  a  $C_{12}$  o sus derivados por ejemplo  
55 cloruros, tales como ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, preferentemente ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(5) productos de reacción de (3a), con

60 (5b) un ácido dicarboxílico arilalifático  $C_9$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_9$  a  $C_{18}$  o sus derivados, por ejemplo cloruros, tales como ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(6) productos de reacción de

65 (6a) diaminas aromáticas  $C_6$  a  $C_{20}$ , preferentemente  $C_6$  a  $C_{10}$ , tales como, m- o p-fenilendiamina, con (3b)

así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(7) productos de reacción de

(7a), diaminas arilalifáticas C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, tales como m - o p-xililendiamina, con (3b)

así como dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,  
(8) monómeros u oligómeros de una lactama arilalifática o preferentemente alifática C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>, tal como enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama, así como homopolímeros, copolímeros o mezclas de tales monómeros de partida u oligómeros de partida.

A este respecto se prefieren aquellos monómeros de partida u oligómeros de partida que, en el caso de la polimerización llevan a las poliamidas nailon 6, nailon 6,6, nailon 4,6, nailon 5,10, nailon 6,10, nailon 7, nailon 11, nailon 12, en particular a nailon 6 y nailon 66.

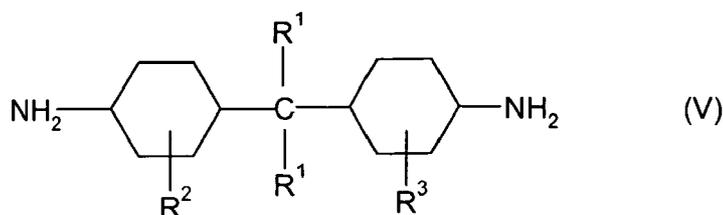
Los grupos terminales de triacetondiamina (TAD) opcionalmente presentes se derivan de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. La TAD puede estar unida a través de un grupo amino o grupo carboxilo a la poliamida. De este modo puede tratarse también por ejemplo de 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

La producción de las poliamidas B es en sí conocida o puede tener lugar según un procedimiento en sí conocido. De este modo la polimerización o policondensación de los monómeros de partida, puede efectuarse por ejemplo en presencia de los compuestos de piperidina, en condiciones habituales de procedimiento, pudiendo tener lugar la reacción de manera continua o de manera discontinua. En cambio, los compuestos de piperidina, siempre que estén presentes, pueden combinarse también con un regulador de cadena, tal como se utiliza habitualmente para la producción de poliamidas. Indicaciones para procedimientos adecuados se encuentran por ejemplo en el documento WO 95/28443, el documento WO 99/41297 o el documento DE-A 198 12 135. El compuesto de TAD se une a la poliamida mediante la reacción de al menos uno de los grupos R<sup>7</sup> de formación de amida. Los grupos amino secundarios del sistema de anillo de piperidina no reaccionan en este caso debido al impedimento estérico.

También es posible usar poliamidas que se han producido mediante copolicondensación de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente o sus componentes, por ejemplo copolímeros a partir de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametilendiamina o copolímeros a partir de caprolactama, ácido tereftálico y hexametilendiamina. Las copoliamidas parcialmente aromáticas de este tipo contienen del 40 al 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Un bajo porcentaje del ácido tereftálico, preferentemente no más del 10 % en peso, de los ácidos dicarboxílicos aromáticos utilizados en total pueden sustituirse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquéllos, en los que los grupos carboxilo están en posición para.

Una poliamida parcialmente aromática es nailon 9T, que se deriva de nonandiamina y ácido tereftálico.

Como monómeros se tienen en cuenta también diaminas cíclicas tales como las de fórmula general V



en la que

R<sup>1</sup> significa hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>,  
R<sup>2</sup> significa un grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> o hidrógeno y  
R<sup>3</sup> un grupo alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> o hidrógeno.

Diaminas V especialmente preferidas son 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 diaminas V adicionales han de mencionarse 1,3- o 1,4-ciclohexandiamina o isoforondiamina. Junto a las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas contienen unidades que se derivan de ε-caprolactama y/o unidades, que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina.

El porcentaje de unidades que se derivan de ε-caprolactama, asciende hasta el 50 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, en particular del 25 al 40 % en peso, mientras que el porcentaje de unidades, que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina, asciende hasta el 60 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso y en

particular del 35 al 55 % en peso.

5 Las copoliamidas pueden contener también tanto unidades de  $\epsilon$ -caprolactama como unidades de ácido adípico y hexametildiamina; en este caso ha de tomarse en consideración que el porcentaje de unidades, que está libres de grupos aromáticos, asciende al menos al 10 % en peso, preferentemente al menos al 20 % en peso. La relación de las unidades, que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama y de ácido adípico y hexametildiamina, no está sujeta en este caso a ninguna limitación especial.

10 Han resultado ser especialmente ventajosas para muchos fines de aplicación poliamidas con del 50 al 80, en particular del 60 al 75 % en peso de unidades, que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina y del 20 al 50, preferentemente del 25 al 40 % en peso de unidades, que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama.

15 La producción de las copoliamidas parcialmente aromáticas puede tener lugar por ejemplo según el procedimiento descrito en los documentos EP-A-129 195 y EP-A-129 196.

Poliamidas parcialmente aromáticas preferidas son aquéllas que presentan un contenido en unidades de triamina, en particular unidades de la dihexametilentriamina inferior al 0,555 % en peso. Se prefieren especialmente aquéllas poliamidas parcialmente aromáticas con contenidos en triamina del 0,3 % en peso o menos.

20 Se prefieren poliamidas lineales con un punto de fusión de más de 200 °C.

25 Poliamidas preferidas son poli(amida del ácido hexametenadípico), poli(amida del ácido hexametensebácico) y policaprolactama así como poliamida 6/6T y poliamida 66/6T así como poliamidas, que contienen diaminas cíclicas como comonómeros. Las poliamidas presentan en general una viscosidad relativa de 2,0 a 5, determinada en una disolución al 1 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % a 23 °C, lo que corresponde a un peso molecular (promedio en número) de aproximadamente 15.000 a 45.000. Preferentemente se usan poliamidas con una viscosidad relativa de 2,4 a 3,5, en particular de 2,5 a 3,4.

30 Además han de mencionarse aún poliamidas que pueden obtenerse por ejemplo mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (poliamida 4,6). Procedimientos de producción para poliamidas de esta estructura se describen por ejemplo en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

### 35 Componente C

Como componente C los materiales de moldeo termoplásticos contienen cauchos de injerto que modifican la resistencia al impacto sin dobles enlaces olefínicos en la fase de caucho. Por cauchos de injerto en el sentido de la invención se entienden cauchos de núcleo-envuelta, que pueden estar contruidos también con varias envueltas. En este caso pueden usarse modificadores de la resistencia al impacto habituales que sean adecuados para las poliamidas.

45 En el caso de los cauchos de injerto de núcleo-envuelta se trata de cauchos de injerto producidos en emulsión, que se componen de al menos un constituyente duro y uno blando. Por un constituyente duro se entiende habitualmente un polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 25 °C, por un constituyente blando se entiende un polímero con una temperatura de transición vítrea de como máximo 0 °C, preferentemente inferior a -20 °C, de manera especialmente preferente inferior a -40 °C. Estos productos presentan una estructura de un núcleo y al menos una envuelta, resultando la estructura por el orden de la adición de los monómeros. Los constituyentes blandos se derivan entre otros de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, EPDM o siloxanos y opcionalmente comonómeros adicionales. Núcleos de siloxano adecuados pueden producirse por ejemplo partiendo de tetraviniltetrametiltetrasiloxano o tetraviniltetrametiltetrasiloxano u octametiltetrasiloxano oligomérico cíclico. Éstos pueden hacerse reaccionar por ejemplo con  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano en una polimerización catiónica de apertura de anillo, preferentemente en presencia de ácidos sulfónicos, para dar los núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos pueden también reticularse también, realizándose por ejemplo la reacción de polimerización en presencia de silanos con grupos hidrolizables tales como halógeno o grupos alcoxilo tales como tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o feniltrimetoxisilano. Como comonómeros adecuados han de mencionarse en este caso por ejemplo estireno, acrilonitrilo y monómeros activos de injerto o reticulantes con más de un doble enlace polimerizable, tales como ftalato de dialilo, divinilbenceno, diacrilato de butanodiol o (iso)cianurato de trialilo. Los constituyentes duros se derivan, en general, de estireno,  $\alpha$ -metilestireno y sus copolímeros, debiendo nombrarse en este caso como comonómeros preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.

60 Los cauchos de injerto de núcleo-envuelta preferidos contienen un núcleo blando y una envuelta dura o un núcleo duro, una primera envuelta blanda y al menos una envuelta dura adicional. La incorporación de grupos funcionales tales como grupos carbonilo, ácido carboxílico, anhídrido de ácido, amida de ácido, imida de ácido, éster de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, oxazolona, uretano, urea, lactama o halogenobencilo es posible según la invención y tiene lugar a este respecto preferentemente mediante la adición de monómeros funcionalizados de manera adecuada durante la polimerización de la última envuelta. Monómeros funcionalizados adecuados son por

ejemplo ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, mono- o diéster del ácido maleico, (met)acrilato de terc-butilo, ácido acrílico, (met)acrilato de glicidilo y viniloxazolina. El porcentaje de monómeros con grupos funcionales asciende, siempre que estén presentes, en general a del 0,1 al 25 % en peso, preferentemente del 0,25 al 15 % en peso, con respecto al peso total del caucho de injerto de núcleo-envuelta. La relación en peso de constituyentes blandos con respecto a duros asciende en general a de 1 : 9 a 9 : 1, preferentemente a de 3 : 7 a 8 : 2. Preferentemente no está presente ningún grupo funcional, es decir no se usa conjuntamente ningún monómero funcionalizado.

Los cauchos de este tipo, que aumentan la tenacidad de poliamidas, son en sí conocidos y describen por ejemplo en el documento EP-A 208 187.

Según la invención se trata de cauchos de injerto, que no contienen ningún resto de hidrocarburo etilénicamente insaturado (dobles enlaces olefínicos). De manera especialmente preferente se trata de cauchos de ASA (cauchos de acrilonitrilo-estireno-acrilato de alquilo).

En el caso de la polimerización de la fase dura se generan también cantidades secundarias de porcentajes sin injerto. Éstas se atribuyen a la fase dura. También pueden usarse mezclas de distintos cauchos, diferenciándose preferentemente los cauchos usados en sus porcentajes de fase blanda en al menos el 5 % en peso.

#### Componente D

Como componente D los materiales de moldeo termoplásticos según la invención contienen copolímeros de estireno, que presentan, con respecto al componente D total, del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1,0 al 2,5, en particular del 1,9 al 2,3 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico. De manera especialmente preferente este porcentaje asciende a del 2,0 al 2,2 % en peso, en especial a aproximadamente el 2,1 % en peso.

De manera especialmente preferente el componente D es un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico o terpolímero de estireno-N-fenilmaleinimida-anhídrido de ácido maleico.

En el terpolímero el porcentaje de acrilonitrilo asciende, con respecto del terpolímero total, preferentemente a del 10 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 30 % en peso, en particular del 20 al 25 % en peso. El resto que queda se atribuye a estireno.

Los copolímeros tienen en general pesos moleculares PM en el intervalo de 30.000 a 500.000 g/mol preferentemente de 50.000 a 250.000 g/mol, en particular de 70.000 a 200.000 g/mol, determinados mediante CPG con el uso de tetrahidrofurano (THF) como eluyente y con calibración de poliestireno.

Los copolímeros pueden producirse mediante polimerización de formación de radicales libres de los monómeros correspondientes. La producción se explica en detalle por ejemplo en el documento WO 2005/040281, página 10, línea 31 a página 11, línea 8.

Además pueden utilizarse también terpolímeros de estireno-N-fenilmaleinimida-anhídrido de ácido maleico. Puede remitirse también a las descripciones en el documento EP-A-0 784 080 así como el documento DE-A-100 24 935, tal como también al documento DEA-44 07 485, descripción del componente B en el mismo en las páginas 6 y 7.

#### Componente E

Como componente E los materiales de moldeo termoplásticos según la invención contienen cauchos adicionales. El o los cauchos adicionales se basan en monómeros olefínicos sin estructura núcleo-envuelta y presentan al menos el 0,1 % en peso de monómeros funcionales. La expresión "a base de" significa que el mayor porcentaje del caucho se deriva de monómeros olefínicos (al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso). El caucho presenta al menos el 0,1 % en peso de monómeros funcionales. A este respecto se trata de monómeros, que contienen un grupo funcional, que pueden realizar la formación de enlaces con la poliamida del componente B. A este respecto se forman enlaces preferentemente covalentes. En los monómeros funcionales se prefieren los grupos funcionales contenidos en los mismos, seleccionados de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano o oxazolina o mezclas de los mismos.

Preferentemente el componente E es un copolímero de

- e1) del 35 al 89,95 % en peso de etileno como componente E1,
- e2) del 10 al 60 % en peso de 1-octeno, 1-buteno, propeno o mezclas de los mismos como componente E2 y
- e3) del 0,05 al 5 % en peso de monómeros funcionales, portando los monómeros grupos funcionales, seleccionados de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolina o mezclas de los

mismos como componente E3.

El porcentaje de los grupos funcionales E3 asciende en este caso a del 0,1 al 5, preferentemente del 0,2 al 4 y en particular del 0,3 al 3,5 % en peso, con respecto al peso total del componente E.

Los componentes E3 especialmente preferidos se construyen a partir de un ácido mono- o dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado funcional de un ácido de este tipo.

En principio son adecuados todos los éteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> primarios, secundarios y terciarios del ácido acrílico o ácido metacrílico, aunque se prefieren ésteres con 1 - 12 átomos de C, en particular con 2 - 10 átomos de C.

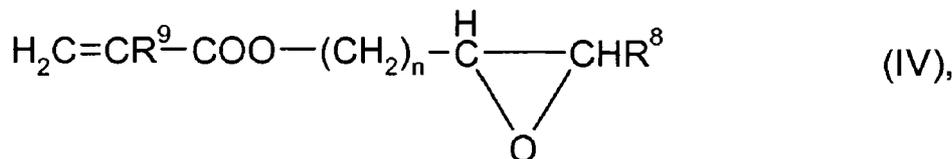
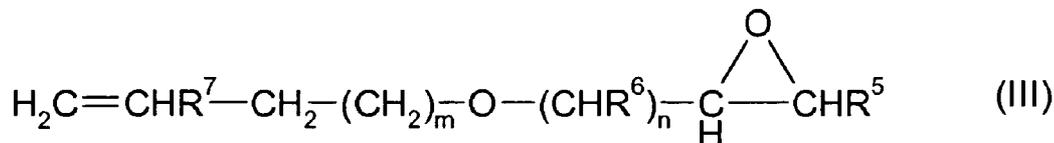
Ejemplos de ello son acrilatos de metilo, de etilo, de propilo, de n-butilo, i-butilo y t-butilo, de 2-etilhexilo, de octilo y de decilo o los ésteres correspondientes del ácido metacrílico. De estos se prefieren especialmente acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En lugar de los ésteres o además de estos pueden estar contenidos en los polímeros de olefina también monómeros funcionales ácidos y/o monómeros ácidos de manera latente de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o monómeros que presentan grupos epóxido.

Como ejemplos adicionales de monómeros E3 han de mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de alquilo terciario de estos ácidos, en particular acrilato de terc-butilo y ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos así como sus monoésteres.

Como monómeros ácidos de manera latente se entenderán aquellos compuestos que en las condiciones de polimerización o en el caso de la incorporación de los polímeros de olefina en los materiales de moldeo forman grupos ácidos libres. Como ejemplos de ello han de nombrarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos con hasta 20 átomos de C, en particular anhídrido de ácido maleico y éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> terciario de los ácidos mencionados anteriormente, en particular acrilato de terc-butilo y metacrilato de terc-butilo.

Los monómeros funcionales ácidos o funcionales ácidos de manera latente y los monómeros que contienen grupos epóxido se incorporan en los polímeros de olefina preferentemente mediante la adición de compuestos de fórmulas generales I - IV para dar la mezcla de monómeros.



en las que los restos R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>-R<sup>9</sup> representan hidrógeno o grupos alquilo con de 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20 y n es un número entero de 0 a 10.

Preferentemente para R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>-R<sup>7</sup> es hidrógeno, para m el valor 0 o 1 y para n el valor 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, o alquenilglicidil éter o vinilglicidil éter.

Compuestos preferidos de fórmulas I, II, III y IV son ácido maleico y anhídrido de ácido maleico como componente E3 y ésteres que contienen grupos epóxido del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, prefiriéndose especialmente

acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo (como componente E3).

Se prefieren especialmente polímeros de olefina de

5 del 50 al 89,8 % en peso de etileno, preferentemente del 55 al 85,7,  
del 10 al 50 % en peso de 1-buteno, preferentemente del 14 al 44,  
del 0,2 al 2 % en peso de ácido acrílico o ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, preferentemente del 0,3 al  
1 % en peso,

10 o

del 40 al 69,9 % en peso de etileno, preferentemente del 50 al 64,9,  
del 30 al 60 % en peso de 1-octeno, preferentemente del 35 al 49,  
15 del 0,05 al 2 % en peso de ácido acrílico o ácido maleico o anhídrido de ácido maleico, preferentemente del 0,1  
al 1 % en peso.

La producción de los copolímeros de etileno descritos anteriormente puede tener lugar según procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística a alta presión y temperatura elevada.

20 El peso molecular de estos copolímeros de copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina se encuentra entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferentemente entre 15.000 y 400.000 g/mol (Mn, determinado por medio de CPG en 1,2,4-triclorobenceno con calibración con PS).

25 En una forma de realización especial se copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina producidos por medio de los denominados "single site catalysts" (catalizadores de sitio único). Otras particularidades pueden extraerse del documento US 5.272.236. En este caso los copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina presentan una estrecha distribución del peso molecular para poliolefinas inferior a 4, preferentemente inferior a 3,5.

30 Productos comerciales E utilizados preferentemente son Exxelor® VA 1801 o 1803, Kraton® G 1901 FX o Fusabond® N NM493 D de las empresas Exxon, Kraton y DuPont así como Tafmer®MH 7010 de la empresa Mitsui así como Lupolen® KR 1270 de la empresa BASF.

Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de los tipos de caucho nombrados anteriormente.

35 Los cauchos funcionalizados del componente E reaccionan en la masa fundida con el componente B y se dispersan finamente en el mismo. De manera especialmente preferente los cauchos de EP están injertados con ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico, los copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-octeno injertados con anhídrido de ácido maleico, los cauchos de SEBS, que están injertados con anhídrido de ácido maleico, así como copolímeros de etileno-buteno, que están injertados con anhídrido de ácido maleico o ácido acrílico.

40

Componente F

45 Como componente F los materiales de moldeo termoplásticos según la invención pueden contener uno o varios materiales de relleno en forma de fibra o en forma de partícula. Materiales de refuerzo o de relleno en forma de fibra preferidos son fibras de carbono, bigotes de titanato de potasio, fibras de aramida y de manera especialmente preferente fibras de vidrio. En el caso del uso de fibras de vidrio éstas pueden estar provistas de revestimiento y un agente adherente para una mejor compatibilidad con el material de matriz. En general las fibras de carbono y de vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 - 20  $\mu$ m. La incorporación de las fibras de vidrio puede tener lugar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como en forma de hebras sin fin (*rovings* (mechas)). En la pieza de fundición inyectada, longitud media de las fibras de vidrio se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,08 - 0,5 mm.

50

Las fibras de carbono o de vidrio pueden utilizarse también en forma de tejidos, estereras o mechas de seda de vidrio.

55 Como materiales de relleno en forma de partícula son adecuados ácido silícico amorfo, carbonato de magnesio (creta), cuarzo pulverizado, mica, talco, feldespato, esferas de vidrio y en particular silicatos de calcio tales como wollastonita y caolín (en particular caolín calcinado).

60 Combinaciones especialmente preferidas de materiales de relleno son aquéllos a partir de fibras de vidrio y wollastonita.

Como componente G pueden utilizarse aditivos adicionales. Ejemplos de ello son agentes de protección contra la llama, colorantes, pigmentos o estabilizadores, por ejemplo termoestabilizadores o estabilizadores UV, así como lubricantes o adyuvantes de desmoldeo.

65

Los materiales de moldeo según la invención contienen preferentemente menos del 0,1 % en peso de anhídrido de ácido ftálico. De manera especialmente preferente los materiales de moldeo no contienen anhídrido de ácido ftálico.

5 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de los materiales de moldeo termoplásticos descritos anteriormente, en el que se mezclan entre sí los componentes A - E y opcionalmente F y G en cualquier orden.

10 El orden en el que se mezclan los componentes, es aleatorio. Por ejemplo la producción de los materiales de moldeo es posible mezclándose y a continuación extruyéndose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como extrusoras de husillo, preferentemente extrusoras de 2-husillos, mezcladoras Brabender o mezcladoras Banbury, así como amasadoras. Tras la extrusión se enfría y se tritura el extruido. El orden de los componentes de mezcla puede variarse, de modo que pueden mezclarse previamente dos u opcionalmente tres componentes. Pero también pueden mezclarse todos los componentes juntos.

15 Para obtener una mezcla lo más homogénea posible es ventajoso un mezclado intensivo. Para ello son necesarios en general tiempos de mezclado medios de 0,2 - 30 minutos a temperaturas de 240 - 300 °C, preferentemente de 245 - 290 °C. Tras la extrusión el extruido, por lo general, se enfría y se tritura.

20 Según una forma de realización preferida de la invención se mezcla previamente en primer lugar el componente E con al menos una parte del componente B para dar una mezcla madre, preferentemente con fusión, que a continuación se mezcla con los componentes adicionales del material de moldeo termoplástico. Con ello se simplifica y se acelera un mezclado uniforme. Por lo tanto, el componente E puede unirse al componente B finamente dispersado.

25 Los materiales de moldeo según la invención se caracterizan, entre otras cosas, por un trabajo de deterioro mejorado a - 30 °C. Además se caracterizan también por una baja tendencia a la formación de revestimiento de molde. Muestran además menos líneas de tigre (*tiger lines*).

30 Los materiales de moldeo termoplásticos según la invención pueden usarse para la producción de cuerpos moldeados, fibras y láminas. En particular se utilizan para la producción de cuerpos moldeados. A este respecto se utilizan los cuerpos moldeados preferentemente en piezas de automóviles o aparatos electrónicos. Se prefieren especialmente las piezas de automóviles en este caso en funcionamiento, es decir durante el funcionamiento del vehículo, expuestas a la intemperie. De manera especialmente ventajosa los materiales de moldeo termoplásticos se utilizan para la producción de piezas desmontables, que se usan en los coches descapotables. Mediante el modo de construcción abierto de los coches descapotables se exponen también piezas del interior del vehículo a la radiación UV y a la intemperie.

40 Ventajas especiales muestran los materiales de moldeo según la invención en el caso de la producción de piezas moldeadas con coloración clara, dado que presentan un color propio muy bajo y con el tratamiento de fundición inyectada no forman texturas o sólo texturas marginales.

La invención se refiere también a cuerpos moldeados, fibras y láminas, que están contruidos a partir de los materiales de moldeo según la invención.

45 La invención se explica en detalle mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### Producción y examen de los materiales de moldeo

50 El índice de viscosidad de las poliamidas se determina según la norma DIN 53 727 en disoluciones al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso. El índice de viscosidad de los copolímeros o terpolímeros de estireno se determina en disolución de DMF al 0,5 % en peso a 25 °C.

55 **La indeformabilidad por calor de las muestras se determinó por medio de la temperatura de ablandamiento Vicat.** La temperatura de ablandamiento Vicat se determinó según la norma DIN 53 460, con una fuerza de 49,05 N y un aumento de temperatura de 50 K por segundo, en pequeñas varillas normalizadas.

60 La resistencia al choque con probeta entallada de los productos se determinó en varillas ISO según la norma ISO 179 1eA.

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

65 El trabajo de deterioro se determinó según la norma ISO 6603 en placas (60 x 60 x 3 mm<sup>3</sup>) a - 30 °C. A este respecto se usó el trabajo total  $W_t$ .

Las placas se prepararon a una temperatura de medición de 250, 270 o 290 °C y a una temperatura de herramienta de 60 °C. La calidad de la superficie se evaluó en placas de dimensiones 330 mm x 120 mm x 2 mm, que se produjeron a una temperatura de medición de 250 °C a una temperatura de herramienta de 60 °C. La evaluación de la superficie tuvo lugar según el sistema de notas escolar (1: ninguna línea de tigre; 6: muchas líneas de tigre).

El color de las muestras se determinó de manera visual tras almacenamiento de 1000 horas en la prueba de xenón y se clasificó en las clases 1 (sin coloración) a 5 (amarilleo intenso).

#### Componente A

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

#### Componente B 1

Como poliamida B 1 se usó una poliamida 6, obtenida a partir de  $\epsilon$ -caprolactama, con un índice de viscosidad de 150 ml/g (medido al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 %), por ejemplo Ultramid® B 3.

#### Componente B 2

Como poliamida B 2 se usó una poliamida 6, obtenida a partir de  $\epsilon$ -caprolactama, con un índice de viscosidad de 130 ml/g (medido al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 %) y un porcentaje de triacetondiamina del 0,16 % en peso.

#### Componentes C 1 y C 2

Caucho de injerto con el 62 % en peso de polibutadieno en el núcleo y el 38 % en peso de una envuelta de injerto del 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo. Tamaño de partícula medio de aproximadamente 400 nm.

**C 1:** Un polímero de injerto finamente dividido, producido a partir de

β1) 16 g de acrilato de butilo y 0,4 g de acrilato de triciclodecenilo, que en 150 g de agua con la adición de 1 g de la sal de sodio de un ácido parafinasulfónico C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, 0,3 g de persulfato de potasio, 0,3 g de hidrogenocarbonato de sodio y 0,15 g de pirofosfato de sodio se calentaron hasta 60 °C con agitación. 10 minutos después del arranque de la reacción de polimerización se añadió, en el plazo de 3 horas, una mezcla de 82 g de acrilato de butilo y 1,6 g de acrilato de triciclodecenilo. Tras la finalización de la adición de monómero se agitó aún una hora. El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido en sólidos del 40 % en peso, el tamaño de partícula medio (promedio en peso) se determinó a 76 nm, y la distribución del tamaño de partícula era estrecha (cociente Q = 0,29).

β2) 150 g del látex de poli(acrilato de butilo) obtenido según β1) se mezclaron 40 g de una mezcla de estireno y acrilonitrilo (relación en peso 75 : 25) y 60 g de agua y se calentaron durante 4 horas hasta 65 °C con agitación tras la adición de 0,03 g más de persulfato de potasio y 0,05 g de peróxido de lauroilo. Tras la finalización de la polimerización en mezcla de injerto se precipitó el producto de polimerización por medio de disolución de cloruro de calcio a 95 °C a partir de la dispersión, se lavó con agua y se secó en corriente de aire caliente. El grado de injerto del polímero de mezcla de injerto ascendió al 35 %, el tamaño de partícula 91 nm.

C 2: Un polímero de injerto de partícula gruesa, que se produjo del siguiente modo:

β3) A un recipiente de 1,5 g del látex producido según β1) se le añadieron tras la adición de 50 g de agua y 0,1 g de persulfato de potasio en el transcurso de 3 horas por un lado una mezcla de 49 g de acrilato de butilo y 1 g de acrilato de triciclodecenilo y por otro lado una disolución de 0,5 g de la sal de sodio de un ácido parafinasulfónico C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> en 25 g de agua a 60 °C. A continuación se polimerizó posteriormente 2 horas. El látex obtenido del polímero de acrilato de butilo reticulado tenía un contenido en sólidos del 40 %. El tamaño de partícula medio (promedio en peso) del látex se determinó a 430 nm, la distribución de tamaño de partícula era estrecha (Q = 0,1).

β4) 150 g del látex producido según β3) se mezclaron con 20 g de estireno y 60 g de agua y se calentaron durante 3 horas hasta 65 °C con agitación tras la adición de 0,03 g más de persulfato de potasio y 0,05 g de peróxido de lauroilo. La dispersión obtenida con esta polimerización en mezcla de injerto se polimerizó entonces 4 horas más con 20 g de una mezcla de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 75 : 25. El producto de reacción se precipitó entonces por medio de una disolución de cloruro de calcio 95 °C a partir de la dispersión, se separó, se lavó con agua y se secó en corriente de aire caliente. El grado de injerto del polímero de mezcla de injerto se determinó al 35 %; el tamaño de partícula medio de las partículas de látex ascendió a 510 nm.

**CV:** Caucho de injerto con el 62 % en peso de polibutadieno y 38 % en peso de una envuelta de injerto a partir del 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo, tamaño de partícula medio aproximadamente 400 nm.

**Componente D**

Como componente D se usó un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, que tenía una composición de 74,4/23,5/2,1 (% en peso), índice de viscosidad: 66 ml/g.

**Componente E**

Tafmer® MH 7010: copolímero de etileno-1-buteno con el 67,9 % de etileno, 31,6 % en peso de buteno y 0,5 % en peso de ácido maleico funcionalizado.

**Componente E\***

Compuesto de 80 parte de componente B1 y 20 partes de E, producido mediante combinación en fundido a una ZSK 30 a 250 °C, caudal 10 kg/h y velocidad de giro 250 min<sup>-1</sup>.

**Producción de los materiales de moldeo según la invención**

Los componentes se mezclaron en una extrusora de dos árboles a una temperatura de medición de 240 a 260 °C. La masa fundida se condujo a través de un baño de agua y se granuló.

Los resultados de los exámenes están expuestos en la tabla 1.

Tabla 1:

Material de moldeo	V1	V2	V3	V4	5	6	7	V8	9	10	11
A	19	19	19	19	19	19	19	14	14	14	14
B1	-	-	-	41	41	41	41	53	53	41	-
B2	41	41	41	-	-	-	-	-	-	-	41
C1	-	35	-	-	-	-	31	-	-	-	-
C2	-	-	35	35	31	33	-	-	24	24	24
CV	35	-	-	-	-	-	-	28	-	-	-
D	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
E	-	-	-	-	4	2	4	-	4	-	-
E*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	16
Vicat B °C]	104	105	104	104	103	104	103	114	115	116	116
MVI [ml/10']	19,6	23,6	22,4	34,4	28,6	31,2	26,7	26,1	32,1	31,3	72,2
Ak, RT [kJ/m <sup>2</sup> ]	59,5	16,7	15,6	42,1	34,2	21,3	45,1	61,2	46,2	60,1	68,2
Color	2	1	1	1	1	1	1	1-2	1	1	1
W <sub>t-30 °C</sub> [Nm]											
250 °C	49,8	11,2	21,2	16,5	56,3	46,4	54,1	62,1	64,2	69,1	67,2
270 °C	43,7	10,6	20,4	15,4	57,1	45,1	51,1	43,2	59,5	70,5	68,4
290 °C	13,8	11,3	18,9	15,1	54,5	46,4	53,2	27,1	56,4	67,8	66,2
<i>Tiger-Lines</i>	3,5	3	3	3	2	2	2	2,5	1,5	1,5	1,5

Los materiales de moldeo según la invención presentan una calidad superficial y resistencia a la intemperie mejoradas. Con respecto al estado de la técnica pueden obtenerse productos con un trabajo de deterioro claramente mejorado a -30 °C. Sorprendentemente los productos según la invención presentan también una baja dependencia del trabajo de deterioro de la temperatura de los materiales.

**REIVINDICACIONES**

1. Material de moldeo termoplástico, que contiene,
- 5 a) del 3 al 78 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico, como componente A,  
 b) del 15 al 90 % en peso de una o varias poliamidas como componente B,  
 c) del 5 al 50 % en peso de uno o varios cauchos de injerto que modifican la resistencia al impacto sin dobles  
 10 enlaces olefínicos en la fase de caucho como componente C,  
 d) del 1 al 25 % en peso de uno o varios copolímeros de estireno, que, con respecto al componente D total, presentan del 0,5 al 5 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico, como componente D,  
 e) del 1 al 30 % en peso de uno o varios cauchos adicionales a base de monómeros olefínicos sin estructura núcleo-envuelta y con al menos el 0,1 % en peso de monómeros funcionales como componente E,  
 15 f) del 0 al 50 % en peso de uno o varios materiales de relleno en forma de fibra o en forma de partícula como componente F,  
 g) del 0 al 40 % en peso de aditivos adicionales como componente G,
- dando como resultado la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F y G el 100 % en peso.
- 20 2. Material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente D presenta del 1,0 al 2,5 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico.
3. Material de moldeo de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** el componente D presenta del 1,7 al 2,3 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico.
- 25 4. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el material de moldeo contiene menos del 0,1 % en peso de anhídrido de ácido ftálico.
5. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el componente B presenta del 0,05 al 0,5 % en peso de grupos terminales de triacetondiamina (TAD).
- 30 6. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el componente D es un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico (AAM) o terpolímero de estireno-N-fenilmaleinimida-anhídrido de ácido maleico.
- 35 7. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el componente A es un copolímero de estireno-acrilonitrilo.
8. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el componente C es un caucho de injerto de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA).
- 40 9. Material de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el componente E es un copolímero a partir de
- 45 e1) del 35 al 89,95 % en peso de etileno como componente E1,  
 e2) del 10 al 60 % en peso de 1-octeno, 1-buteno, propeno o mezclas de los mismos como componente E2 y  
 e3) del 0,05 al 5 % en peso de monómeros funcionales, portando los monómeros grupos funcionales, seleccionados de grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolona o mezclas de los  
 50 mismos.
10. Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se mezclan entre sí los componentes A a E y opcionalmente F y G en cualquier orden.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** en primer lugar se mezcla previamente el componente E con al menos una parte del componente B para dar una mezcla madre, que se mezcla a continuación con los componentes adicionales del material de moldeo termoplástico.
- 60 12. Uso de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de cuerpos moldeados, láminas o fibras.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** los cuerpos moldeados son piezas de automóviles o partes de aparatos electrónicos.
- 65 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** las piezas de automóviles en el funcionamiento

están expuestas a la intemperie.

15. Cuerpos moldeados, fibras o láminas a partir de un material de moldeo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.