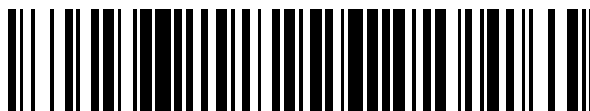


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 165**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
C08K 5/1539 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2011 E 11700528 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2526152**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de estireno y poliamida con tenacidad mejorada**

30 Prioridad:

18.01.2010 EP 10150933

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

24.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
BLINZLER, MARKO y
GÜNTHERBERG, NORBERT**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 444 165 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de estireno y poliamida con tenacidad mejorada

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos, en el que los materiales de moldeo termoplásticos contienen

10 a) del 3 al 79 % en peso de uno o varios copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico, como componente A,

b) del 15 al 91 % en peso de una o varias poliamidas como componente B,

15 c) del 5 al 50 % en peso de uno o varios cauchos como componente C,

d) del 1 al 25 % en peso de uno o varios compatibilizadores como componente D,

20 e) del 0 al 2 % en peso de uno o varios compuestos de bajo peso molecular, que contienen un grupo anhídrido de ácido carboxílico, como componente E,

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 y

25 g) del 0 al 40 % en peso de aditivos adicionales como componente G,

refiriéndose el % en peso en cada caso al peso total de los componentes A a G y dando como resultado juntos el 100 % en peso,

mediante mezclado en estado fundido de los componentes A a G,

30 caracterizado por que en una prensa extrusora de tornillo sin fin, que a lo largo de la dirección de transporte comprende en este orden al menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización y una zona de descarga, tras la adición de los componentes A, B y C a la zona de dosificación en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D, se genera una masa fundida, y en una segunda etapa de procedimiento tras la adición del componente D a la zona de homogeneización, se realiza la incorporación mediante mezcla del componente D en esta masa fundida,

35 así como materiales de moldeo termoplásticos, que pueden obtenerse de acuerdo con este procedimiento, al uso de estos materiales de moldeo termoplásticos para la producción de cuerpos moldeados, láminas o fibras así como cuerpos moldeados, fibras y láminas, que contienen estas materiales de moldeo termoplásticos.

Las combinaciones de polímeros de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y poliamidas son en sí conocidas.

40 Las combinaciones binarias de estos componentes de polímero presentan, debido a la incompatibilidad entre poliamida y por ejemplo copolímero de estireno-acrilonitrilo, tenacidades muy escasas. Mediante el uso de compatibilizadores puede mejorarse significativamente la tenacidad de las combinaciones, pero también su resistencia a productos químicos, tal como se describe por ejemplo en los documentos EP 202 214 B1, EP 402 528 A2 DE 10 2005 036981 A1, WO 2008/101888 y EP 784 080 B1. El orden de mezclado de los componentes de

45 polímero y compatibilizador en la producción de las combinaciones de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y poliamidas se describe en los documentos mencionados como fundamentalmente aleatorio, por regla general se alimentan todos los componentes juntos a un dispositivo de mezclado, es decir se mezclan en estado fundido entre sí al mismo tiempo en una única etapa de procedimiento. Como compatibilizadores son adecuados sobre todo terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico, terpolímeros de estireno-N-fenilmaleinimida-

50 anhídrido de ácido maleico y copolímeros de metacrilato de metilo-anhídrido de ácido maleico. Se parte de que los grupos terminales de amino o carboxilo de las poliamidas reaccionan con los grupos funcionales de los co- y terpolímeros mencionados, generándose copolímeros *in situ*, que producen la compatibilidad entre la fase de copolímero de estireno y la fase de poliamida.

55 No obstante existe una serie de aplicaciones para las que el nivel de tenacidad de mezclas conocidas de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y poliamidas no es satisfactoria. Además, el porcentaje de los componentes volátiles en las mezclas conocidas es desventajoso en muchas aplicaciones.

60 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar materiales de moldeo termoplásticos a base de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo modificados en cuanto a la resistencia al impacto y poliamidas que, con respecto a los materiales de moldeo conocidos de este tipo, presentan una resistencia al impacto adicionalmente mejorada y/o un menor porcentaje de componentes volátiles.

65 Por consiguiente se encontraron los procedimientos mencionados al principio, siendo esencial para la invención que, en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D, se produce una masa fundida que contiene los componentes A, B y C, y sólo en una segunda etapa de procedimiento posterior tiene lugar la incorporación

mediante mezcla del componente D en esta masa fundida.

Además se encontraron materiales de moldeo termoplásticos, que pueden obtenerse de acuerdo con este procedimiento, el uso de estos materiales de moldeo termoplásticos así como cuerpos moldeados, fibras y láminas, que contienen estos materiales de moldeo termoplásticos.

Los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, con respecto a materiales de moldeo conocidos a base de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo modificados en cuanto a la resistencia al impacto y poliamidas, una resistencia al impacto mejorada adicionalmente y/o un porcentaje menor de componentes volátiles.

Los procedimientos y objetos de acuerdo con la invención se describen a continuación.

Los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden

- a) del 3 al 79 % en peso, preferentemente del 5 al 55 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 25 % en peso de componente A,
- b) del 15 al 91 % en peso, preferentemente del 25 al 78 % en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 60 % en peso de componente B,
- c) del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 al 40 % en peso de componente C,
- d) del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2 al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 7 % en peso de componente D,
- e) del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 0,5 % en peso de componente E,
- f) del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 0 al 38 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 27 % en peso de componente F, y
- g) del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 5 % en peso de componente G, y

refiriéndose el % en peso en cada caso con respecto al peso total de los componentes A a G y dando como resultado juntos el 100 % en peso.

Componente A

Como componente A los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen uno o varios copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico. Por copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo han de entenderse todos los copolímeros que pueden obtenerse mediante copolimerización de uno o varios monómeros aromáticos de vinilo, preferentemente estireno y/o α -metilestireno, con acrilonitrilo; a este respecto, en los copolímeros pueden encontrarse además de los monómeros mencionados cualquier otro monómero adecuado y distinto de anhídrido de ácido maleico. Preferentemente, en el caso del componente A se trata de un copolímero de estireno-acrilonitrilo y/o un copolímero de α -metilestireno-acrilonitrilo. Los copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y su producción se conocen por el experto y se describen en la bibliografía.

Componentes A preferidos están contruidos por del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso de monómeros aromáticos de vinilo, en particular estireno y/o α -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 otros monómeros, refiriéndose el % en peso en cada caso al peso del componente A y dando como resultado juntos el 100 % en peso.

Como monómeros adicionales mencionados anteriormente pueden utilizarse todos los monómeros que pueden polimerizarse y distintos de anhídrido de ácido maleico, por ejemplo p-metilestireno, t-butilestireno, vinilnaftaleno, acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, por ejemplo aquellos con restos alquilo C₁ a C₈, N-fenilmaleinimida o mezclas de los mismos.

Los copolímeros del componente A pueden producirse de acuerdo con 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.

El componente A está preferentemente libre de caucho.

Componente B

5 Como componente B los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen una o varias poliamidas. Las poliamidas y su producción son conocidas por el experto y se describen en la bibliografía (véase por ejemplo los documentos WO 95/28443, WO 99/41297 y DE-A 198 12 135).

10 Por poliamidas se entienden homopolímeros o copolímeros, que como constituyente esencial presentan grupos amida recurrentes en la cadena principal de polímero. Ejemplos de tales poliamidas son poliamida 6 (policaprolactama), poliamida 6,6 (polihexametilenadipamida), poliamida 4,6 (politetrametilenadipamida), poliamida 5,10 (polipentametilenadipamida), poliamida 6,10 (polihexametilensebacamida), poliamida 7 (polienantolactama), poliamida 11 (poliundecanolactama), poliamida 12 (polidodecanolactama). Preferentemente como componente B se utiliza poliamida 6.

15 En una en forma de realización preferida adicional como componente B se utiliza una poliamida que, con respecto a todo el componente B, contiene del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,05 al 0,5 % en peso, en particular del 0,1 al 0,2 % en peso de grupos terminales que se derivan de triacetondiamina (TAD).

20 Es también posible usar poliamidas que se han producido mediante copolicondensación de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente o sus componentes, por ejemplo copolímeros de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametilendiamina o copolímeros de caprolactama, ácido tereftálico y hexametilendiamina. Las copoliamidas parcialmente aromáticas de este tipo contienen preferentemente del 40 al 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Un menor porcentaje del ácido tereftálico, preferentemente no más del 10 % en peso de los ácidos dicarboxílicos aromáticos utilizados totales pueden sustituirse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquellos en los grupos carboxilos se encuentran en posición para. Una poliamida parcialmente aromática preferida es poliamida 9T, que se deriva de nonandiamina y ácido tereftálico. La producción de las copoliamidas parcialmente aromáticas puede tener lugar por ejemplo de acuerdo con el procedimiento que se describe en los documentos EP-A-129 195 y EPA-129 196.

30 Componente C

Los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con la invención contienen como componente C uno o varios cauchos. En principio son adecuados todos los polímeros o elastómeros elásticos como el caucho conocidos por el experto. Por ejemplo son adecuados cauchos de injerto a base de butadieno, por ejemplo butadieno/estireno y EPDM (cauchos de etileno-propileno-dieno), o acrilatos de alquilo. Estos polímeros elásticos como el caucho tienen por regla general una temperatura de transición vítrea $T_g \leq 0^\circ\text{C}$.

Como cauchos C son adecuados en el contexto de la presente invención en particular aquellos que contienen

- 40
- un caucho de dieno a base de dienos, tal como por ejemplo butadieno o isopreno,
 - un caucho de acrilato de alquilo a base de ésteres alquílicos del ácido acrílico, tal como acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
 - un caucho de EPDM a base de etileno, propileno y un dieno,
 - un caucho de silicona a base de poliorganosiloxanos, o mezclas de estos cauchos o monómeros de caucho.

45 Se prefiere especialmente como caucho C un polímero de injerto a partir de una base de injerto, en particular de una base de injerto de dieno o acrilato de alquilo reticulada, y una o varias envueltas de injerto, en particular una o varias envueltas de injerto de estireno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo.

50 Los procedimientos para la producción de los polímeros elásticos como el caucho son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

Componente D

55 Como componente D los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención contienen uno o varios compatibilizadores. Tales compatibilizadores adecuados para mezclas de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y poliamidas son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

60 Componentes D que pueden utilizarse preferentemente como compatibilizadores son copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo que, con respecto a todo el componente D, presentan del 0,5 al 5 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico. Preferentemente este porcentaje de anhídrido de ácido maleico asciende a del 1 al 3 % en peso, en particular del 2,0 al 2,2 % en peso. En principio pueden estar contenidos también otros componentes de monómero, en particular N-fenilmaleinimida.

65

De manera especialmente preferente el componente D es un terpolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido de ácido maleico. En el terpolímero el porcentaje de acrilonitrilo, con respecto a todo el terpolímero, asciende preferentemente al 10 - 30 % en peso, de manera especialmente preferente al 15 - 30 % en peso, en particular al 20 - 25 % en peso, el porcentaje de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico corresponde a las cantidades mencionadas anteriormente. La parte restante corresponde a estireno.

Los copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo que contienen anhídrido de ácido maleico que pueden utilizarse preferentemente tienen en general pesos moleculares Mw 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, determinado mediante GPC con el uso de tetrahidrofurano (THF) como eluyente y calibración con poliestireno.

Componente E

Como componente E adicional puede usarse conjuntamente un compuesto de bajo peso molecular, que presenta sólo un grupo anhídrido de ácido carboxílico. Compuestos de bajo peso molecular en el sentido de la presente invención son aquellos con un peso molecular de menos de 1000 g/mol. Pero también pueden usarse dos o más de estos compuestos como componente E. Estos compuestos pueden contener, además del grupo anhídrido de ácido carboxílico, otros grupos funcionales, que pueden reaccionar con los grupos terminales de las poliamidas. Compuestos E adecuados son por ejemplo anhídridos de ácido alquil C₄ a C₁₀-dicarboxílico, por ejemplo anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido adipico. Además se tienen en cuenta anhídridos de ácido dicarboxílico cicloalifáticos tales como anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Además pueden utilizarse también anhídridos de ácido dicarboxílico, que son compuestos aromáticos o etilénicamente insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico o mezclas de los mismos. Los compuestos que pueden utilizarse como componente E así como su producción son conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

Componente F

Como componente F los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios materiales de relleno en forma de fibra o de partícula. Materiales de refuerzo o de relleno en forma de fibra preferidos son fibras de carbono, whiskers de titanato de potasio, fibras de aramida y de manera especialmente preferente fibras de vidrio. En el caso del uso de fibras de vidrio estas pueden estar dotadas para la mejor compatibilidad con el material de matriz con encolante y un adhesivo. En general las fibras de carbono y de vidrio usadas tienen un diámetro en el intervalo de 6 - 20 µm. La incorporación de las fibras de vidrio puede tener lugar tanto en forma de fibras de vidrio cortas como en forma de fibras de vidrio largas o hebras sin fin, por ejemplo también en forma de los denominados rovings. En la pieza de fundición inyectada acabada, la longitud media de las fibras de vidrio se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,08 - 0,5 mm.

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

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).

Combinaciones especialmente preferidas de materiales de relleno son aquellas de fibras de vidrio y wollastonita.

Componente G

Como componente G los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios aditivos adicionales. En principio son adecuados todos los aditivos habituales de plástico conocidos por el experto y que se describen en la bibliografía. Aditivos habituales de plástico en el sentido de la presente invención son por ejemplo estabilizadores y retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición por calor y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, colorantes y pigmentos y ablandadores.

Retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos son por ejemplo halogenuros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo halogenuros de sodio, de potasio, de litio. Además pueden usarse fluoruro de zinc y cloruro de zinc. Así mismo pueden utilizarse fenoles con impedimento estérico, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, opcionalmente en conexión con ácidos que contienen fósforo o sus sales, y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de los materiales de moldeo termoplásticos. Ejemplos de estabilizadores UV son distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, que se utilizan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso con respecto al peso de los materiales de moldeo termoplásticos.

Lubricantes y agentes de desmoldeo, que se añaden por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso con respecto al peso de los materiales de moldeo termoplásticos, son ácido esteárico, alcohol estearílico, ésteres

alquilicos y amidas de ácido esteárico así como ésteres del pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden utilizarse también sales de calcio, zinc o aluminio del ácido esteárico así como dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona. De acuerdo con la invención es adecuado en particular estearato de calcio.

5 Procedimiento de producción

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se produce en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D una masa fundida que contiene los componentes A, B y C, y sólo en una segunda etapa de procedimiento posterior se lleva a cabo la incorporación mediante mezcla del componente D en esta masa fundida. En caso de que deban añadirse uno o varios componentes E, F o G, esto puede tener lugar en la primera etapa de procedimiento o en la segunda etapa de procedimiento o también en ambas etapas de procedimiento. Naturalmente, en principio es también posible no utilizar en la primera etapa de procedimiento la cantidad total de los componentes A, B, y C, sino dosificar una cantidad parcial de estos componentes sólo en la segunda etapa de procedimiento en la masa fundida.

El componente D puede añadirse preferentemente como sólido, en particular granulado, en principio también en estado fundido o disuelto a la masa fundida que contiene los componentes A, B, C y opcionalmente E, F y G.

La producción de la masa fundida que contiene los componentes A, B, C y opcionalmente E, F y G, que tiene lugar en la primera etapa de procedimiento en ausencia del componente D, tiene lugar según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo mediante mezclado de una masa fundida del componente A con los otros componentes B y C y/u opcionalmente E, F y G con la prensa extrusora de tornillo sin fin conocida por el experto, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 220 a 300°C, en particular de 230 a 290°C. Los componentes pueden alimentarse en forma pura en cada caso a los dispositivos de mezclado. También pueden mezclarse previamente en primer lugar los componentes individuales y a continuación mezclarse con los otros componentes.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, en la segunda etapa de procedimiento se añade mediante mezcla el componente D a la masa fundida obtenida después de la primera etapa de procedimiento (en la segunda etapa de procedimiento también pueden añadirse mediante mezcla cantidades parciales de los componentes A, B y C, que no se habían añadido mediante mezcla aún en la primera etapa de procedimiento). La incorporación mediante mezcla del componente D tiene lugar de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto y ya descrito anteriormente, mediante mezclado en estado fundido en prensas extrusoras de tornillo sin fin. El tiempo de mezclado medio para alcanzar una mezcla homogénea asciende, independientemente entre sí, tanto en la primera como en la segunda etapa de procedimiento, por regla general, a entre 5 s y 30 min.

A este respecto la producción de los materiales de moldeo termoplásticos tiene lugar mediante mezclado en estado fundido en una prensa extrusora de tornillo sin fin, que a lo largo de la dirección de transporte comprende en este orden al menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización y una zona de descarga, en el que tras la adición de los componentes A, B y C a la zona de dosificación en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D se genera una masa fundida, y en una segunda etapa de procedimiento tras la adición del componente D a la zona de homogeneización se realiza la incorporación mediante mezcla del componente D en esta masa fundida.

Prensas extrusoras de tornillo sin fin adecuadas se describen por ejemplo en Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, Múnich, Viena, edición 26, 1995, páginas 191 a 246.

Las prensas extrusoras de tornillo sin fin presentan habitualmente secciones de diferente función, denominadas "zonas" (véase por ejemplo Kohlgrüber, Der gleichläufige Doppelschneckenextruder, Carl Hanser Verlag, Múnich, 2007, páginas 61-75). Las diferentes zonas de la prensa extrusora de tornillo sin fin no son necesariamente idénticas a los elementos constructivos individuales tales como partes de carcasa o segmentos de tornillo sin fin, a partir de los que se montan las prensas extrusoras de tornillo sin fin. Una zona consiste, por regla general, en varios elementos constructivos. Las zonas individuales pueden tener, dependiendo de la función, diferentes extensiones espaciales, por ejemplo diferentes longitudes o volúmenes.

Habitualmente, las prensas extrusoras de tornillo sin fin presentan una o varias de las zonas que se describen a continuación. Además, las prensas extrusoras de tornillo sin fin pueden presentar también zonas cuya función no se describe explícitamente a continuación.

Por zona de dosificación se entiende la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que se alimenta uno o varios componentes, por ejemplo un polímero procesable de manera termoplástica, a la prensa extrusora de tornillo sin fin. Esta alimentación puede tener lugar con un dispositivo de dosificación, que se compone por ejemplo de una abertura superior en la prensa extrusora de tornillo sin fin con embudo instalado, de modo que el componente a dosificar llega por gravedad a la prensa extrusora de tornillo sin fin. El dispositivo de dosificación puede componerse también por ejemplo por un tornillo transportador sin fin o una prensa extrusora, mediante los que se presiona el componente a dosificar a través de la abertura de dosificación de la prensa extrusora de tornillo sin fin.

Por zona de plastificación (con frecuencia también denominada zona de fusión) ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que un componente, en particular los componentes A, B y C, se lleva a un estado termodeformable, en la mayoría de los casos líquido fundido o plásticamente deformable. Por regla general, esto se consigue mediante calentamiento o energía introducida mecánicamente. Para la introducción de energía mecánica se tienen en cuenta como elementos de plastificación los elementos constructivos habituales para el experto, por ejemplo elementos de tornillo sin fin con poca inclinación en dirección de transporte, elementos de tornillo sin fin con una inclinación en contra de la dirección de transporte, bloques de amasado con inclinación de transporte, neutra o de retrotransporte, o una combinación de tales elementos. La elección de los elementos de plastificación en la zona de plastificación, con respecto a su tipo, número y dimensiones, depende de los componentes de los materiales de moldeo termoplásticos, en particular de la viscosidad y temperatura de ablandamiento así como de la capacidad de mezclado de los componentes.

Por zona de homogeneización ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin en la que se homogeneizan uno o varios componentes, de los que al menos uno está en estado termodeformable. Esta homogeneización tiene lugar en la mayoría de los casos mediante mezclado, amasado o cizalladura. Elementos de mezclado, de amasado y de cizalladura son por ejemplo bloques de amasado con discos de amasado delgado o anchos, de transporte o no de transporte.

Por zona de descarga ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que se prepara la descarga del material de moldeo procesable de manera termoplástica a partir de la prensa extrusora de tornillo sin fin y se lleva a cabo a través de la abertura de salida. La zona de descarga se compone en la mayoría de los casos de un tornillo transportador sin fin y una parte de carcasa cerrada, que concluye con una abertura de salida definida.

Preferentemente como abertura de salida se usa una cabeza de tobera, que está diseñada por ejemplo como placa de tobera o listón de tobera, pudiendo estar configuradas las toberas de forma circular (placa de tobera perforada), en forma de ranura o de otra manera. El producto expulsado como hebra en el caso de una placa de tobera se granula y se enfría, tal como es habitual, por ejemplo en agua.

Siempre que el material de moldeo procesable de manera termoplástica no se obtenga en primer lugar como granulado, sino que directamente deba usarse adicionalmente, es ventajoso también el procesamiento adicional en estado caliente o la extrusión directa de placas, láminas, tubos y perfiles.

Una prensa extrusora de tornillo sin fin puede contener además otras zonas, por ejemplo zonas de ventilación o de gasificación para la evacuación de constituyentes gaseosos o zonas de extracción y de desagüe para separar y descargar constituyentes líquidos, en las que puede tratarse de agua, pero también de otras sustancias. Las zonas de desgasificación, de extracción y de desagüe así como su realización y disposición de aparatos se describen en el documento WO 98/13412, por lo cual, con respecto a estas características, se remite expresamente al documento mencionado.

Las zonas individuales pueden delimitarse claramente en el espacio una por otra o convertirse una en otra de manera continua. De este modo por ejemplo en el caso de una prensa extrusora, la transición desde la zona de plastificación hasta la zona de homogeneización ya no puede delimitarse en el espacio claramente. Con frecuencia tiene lugar una transición continua entre las dos zonas.

Tal como se conoce en general, las distintas zonas de una prensa extrusora de tornillo sin fin puede calentarse o enfriarse individualmente, para ajustar a lo largo de la dirección de transporte un perfil de temperatura óptimo. Dispositivos de calentamiento y de refrigeración adecuados son conocidos por el experto.

Las temperaturas y dimensiones espaciales a seleccionar en el caso individual de las zonas individuales se diferencia en función de las propiedades químicas y físicas de los componentes y sus relaciones de cantidades. De este modo, por ejemplo las temperaturas de mezclado en la zona de homogeneización se encuentran por regla general 100°C y 400°C, preferentemente a de 200 a 320°C.

Como prensa extrusora de tornillo sin fin pueden usarse prensas extrusoras de un husillo o prensas extrusoras de doble husillo, que pueden girar en el mismo sentido y encajar uno en otro, como también engranar con marcha opuesta así como no engranar. Preferentemente se utilizan prensas extrusoras de doble husillo. Se prefieren especialmente prensas extrusoras de doble husillo que engranan, que giran en el mismo sentido.

Pueden usarse prensas extrusoras con tornillos sin fin con pequeña, media o gran profundidad de paso (denominados "tornillos sin fin de corte bajo"). La profundidad de paso de los tornillos sin fin a utilizar depende del tipo de máquina. El tipo de máquina a utilizar en cada caso depende del objetivo respectivo.

El número de pasos de los tornillos sin fin de la prensa extrusora puede variar. Preferentemente se usan tornillos sin fin de dos pasos. Sin embargo también pueden usarse tornillos sin fin con otros números de pasos, por ejemplo un solo paso o tres pasos, o aquellos tornillos sin fin que presentan secciones con diferentes números de pasos.

Las velocidades de giro de tornillo sin fin de la prensa extrusora pueden variar dentro de un amplio intervalo. Preferentemente se usan velocidades de giro relativamente altas. Velocidades de giro adecuadas se encuentran en el intervalo de 50 a 1800 rpm⁻¹, preferentemente de 100 a 1000 rpm⁻¹, de manera especialmente preferente de 200 a 900 rpm⁻¹.

5 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, para el mezclado en estado fundido de los componentes A, B, C, D y opcionalmente E, F y G se utiliza una prensa extrusora de tornillo sin fin, que presenta una longitud constructiva L, estando definida la longitud constructiva L como la distancia que comienza en el primer dispositivo de dosificación para la adición de los componentes A, B y/o C y que termina en dirección de transporte en la abertura de salida de la prensa extrusora. La adición de los componentes A, B y C tiene lugar preferentemente en el intervalo de 0 L a 0,15 L, generándose en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D una masa fundida. La adición posterior en la segunda etapa de procedimiento del componente D y la incorporación mediante mezcla en la masa fundida que contiene los componentes A, B y C tiene lugar preferentemente en el intervalo de 0,3 L a 0,99 L, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,35 L a 0,9 L, en particular en el intervalo de 0,4 L a 0,7 L. A pesar de las denominaciones "primera etapa de procedimiento" y "segunda etapa de procedimiento", que sirven para aclarar que la generación de la masa fundida que contiene los componentes A, B y C por un lado y la incorporación mediante mezcla del componente D por otro lado son dos procesos temporal y/o espacialmente separados, naturalmente la prensa extrusora se hace funcionar de manera continua y preferentemente en un estado estacionario.

20 Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden usarse para la producción de cuerpos moldeados, fibras y láminas. En particular se utilizan para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para componentes de automóviles o en aparatos electrónicos.

25 Los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, con respecto a los materiales de moldeo conocidos, a base de copolímeros modificados en cuanto a la resistencia al impacto de (metil)estireno-acrilonitrilo y poliamidas, una resistencia al impacto mejorada y/o un menor porcentaje de componentes volátiles.

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

Ejemplos

Métodos de medición

35 Los índices de viscosidad VZ de los copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo y compatibilizadores se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53727 en disolución al 0,5 % en peso de dimetilformamida a 25 °C.

40 Los índices de viscosidad VZ de las poliamidas se determinaron de acuerdo con la norma DIN 53727 en disolución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄ al 96 % en peso) a 25 °C.

45 Los tamaños de partícula medios de los copolímeros de injerto utilizados como cauchos se determinaron como la media ponderada de los tamaños de partícula por medio de una ultracentrífuga analítica de manera correspondiente al método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z, y Z.-Polymere 250 (1972), páginas 782 a 796.

La resistencia térmica Vicat B de los materiales de moldeo termoplásticos se determinó por medio de la temperatura de ablandamiento Vicat. La temperatura de ablandamiento Vicat se determinó de acuerdo con la norma DIN 53 460, con una fuerza de 49,05 N y un aumento de temperatura de 50 K por segundo, en pequeñas barras normalizadas.

50 La resistencia al impacto a_n en los materiales de moldeo termoplásticos a temperatura ambiente (TA) y -30°C se determinó en barras ISO de acuerdo con la norma ISO 179 1 eU.

La resistencia al impacto con probeta entallada a_k de los materiales de moldeo termoplásticos a temperatura ambiente (TA) y -30°C se determinó en barras ISO de acuerdo con la norma ISO 179 1 eA.

55 La fluidez MVI se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 240 °C y 10 kg de carga.

El porcentaje de compuestos volátiles en los materiales de moldeo termoplásticos se determinó como emisión C total de acuerdo con la norma VDA 277.

60 Sustancias utilizadas:

Componente A-1

65 Copolímero del 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo, caracterizado por un índice de viscosidad VZ de 80 ml/g.

Componente B-1

5 Ultramid® B27 de BASF SE, una poliamida 6 obtenida a partir de ε-caprolactama con un índice de viscosidad de 150 ml/g.

Componente B-2

10 Poliamida 6, obtenida a partir de ε-caprolactama, con un porcentaje de triacetondiamina del 0,16 % en peso y con un índice de viscosidad de 130 ml/g.

Componente C-1

15 Copolímero de injerto en forma de partícula que se compone por el 62 % en peso de una base de injerto de polibutadieno y el 38 % en peso de una envuelta de injerto del 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo, con un tamaño de partícula medio de 400 nm.

Componente C-2

20 Copolímero de injerto en forma de partícula que se compone por el 70 % en peso de una base de injerto de polibutadieno y el 30 % en peso de una envuelta de injerto del 75 % en peso de estireno y el 25 % en peso de acrilonitrilo, con un tamaño de partícula medio de 370 nm.

Componente D-1

25 Terpolímero del 74,4 % en peso de estireno, el 23,5 % en peso de acrilonitrilo y el 2,1 % en peso de anhídrido de ácido maleico con un índice de viscosidad VZ de 66 ml/g.

Componente E-1

30 Anhídrido de ácido ftálico

Componente F-1

35 Fibra de vidrio cortada con encolante de poliuretano y un diámetro de fibra de 14 μm.

Componente G-1

40 Irganox® PS 802 de BASF SE, un ditiopropionato de diestearilo.

40 Producción de los materiales de moldeo termoplásticos y determinación de sus propiedades:

45 Las cantidades mencionadas en las tablas 1 y 2 de los componentes A-G se dosificaron en los intervalos de 0 a 9 mencionados en cada caso en las tablas 1 y 2, de una prensa extrusora de dos ejes que funciona de manera continua y que se encuentra en estado estacionario (la longitud constructiva L de la prensa extrusora ascendió a diez veces el diámetro de tornillo sin fin (10 D) y se dividía en 10 regiones cada caso de igual longitud de la longitud 0,1 L, enumerándose las regiones individuales en la dirección de transporte de manera continua, comenzando en la región 0 y terminando con la región 9). La temperatura de carcasa de la prensa extrusora ascendió a de 240 a 260 °C. La masa fundida expulsada de la prensa extrusora se condujo a través de un baño de agua y se granuló. En este granulado o probetas producidas por fundición inyectada se determinaron las propiedades mencionadas en la tabla 1.

Tabla 1: Partes en peso de los componentes, intervalo de la dosificación respectiva y propiedades de los materiales de moldeo producidos

Ejemplo*	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	6	7	8	V-9	10	11
Partes en peso											
A-1	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8	18,8	13,8	13,8	13,8
B-1	41	41	41	41	41	41	41	41	-	-	-
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	53	53	53
C-1	35	35	35	35	35	35	35	28	28	28	23
C-2	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	5
D-1	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	4,88	5	5	5
E-1	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	-	-	-
G-1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

55

Ejemplo*	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	6	7	8	V-9	10	11
Intervalo de dosificación											
A-1	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0
B-1	0	4	6	0	0	0	0	0	-	-	-
B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0
C-1	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0
C-2	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	0
D-1	0	0	0	0	0	4	6	6	0	6	6
E-1	0	0	0	0	0	4	6	6	-	-	-
G-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propiedades											
Vicat B [°C]	103	102	102	102	102	102	103	103	115	115	116
MVI [ml/10 ¹]	14,9	13,5	13,8	16,5	15,7	13,4	16,4	19,3	28,1	30,1	32,1
a _k , TA [kJ/m ²]	61,1	60,2	58,2	23,2	21,1	62,2	72,9	75,1	56,3	71,2	75,1
a _k , -30°C [kJ/m ²]	14,2	13,2	12,6	8,9	9,2	13,7	17,3	18,6	14,7	18,9	19,8
Emisión C total [mg/kg]											
	59	61	63	62	63	51	49	49	41	34	33

* Los ejemplos designados con "V" son ejemplos de comparación

Tabla 2: Partes en peso de los componentes, intervalo de la dosificación respectiva y propiedades de los materiales de moldeo producidos

5

Ejemplo*	V-12	13	14	15
Partes en peso				
A-1	18,2	18,2	18,2	18,2
B-1	-	-	-	-
B-2	36,6	36,6	36,6	36,6
C-1	32	32	32	27
C-2	-	-	-	5
D-1	5	5	5	5
F-1	8	8	8	8
G-1	0,2	0,2	0,2	0,2
Intervalo de dosificación				
A-1	0	0	0	0
B-1	-	-	-	-
B-2	0	0	0	0
C-1	0	0	0	0
C-2	-	-	-	0
D-1	0	4	6	6
F-1	6	6	6	6
G-1	0	0	0	0
Propiedades				
Vicat B [°C]	110	110	111	111
MVI [ml/10 ¹]	4,2	3,9	3,8	3,6
a _k , TA [kJ/m ²]	8,5	12,1	12,5	13,1
A _n , TA [kJ/m ²]	46	54	56	58
Emisión C total [mg/kg]				
	54	43	42	43

* Los ejemplos designados con "V" son ejemplos de comparación

10

Aunque el tiempo de permanencia del compatibilizador, componente D, durante el proceso de mezclado en la prensa extrusora es claramente reducido con respecto a procedimientos conocidos, los materiales de moldeo termoplásticos que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, con respecto a materiales de moldeo conocidos a base de copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo modificados en cuanto a la resistencia al impacto y poliamidas, una resistencia al impacto mejorada adicionalmente y/o un menor porcentaje de componentes volátiles.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos, en el que los materiales de moldeo termoplásticos contienen
- 5 a) del 3 al 79 % en peso de uno o varios copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo, que no presentan ninguna unidad derivada de anhídrido de ácido maleico, como componente A,
 b) del 15 al 91 % en peso de una o varias poliamidas como componente B,
 c) del 5 al 50 % en peso de uno o varios cauchos como componente C,
 10 d) del 1 al 25 % en peso de uno o varios compatibilizadores como componente D,
 e) del 0 al 2 % en peso de uno o varios compuestos de bajo peso molecular, que contienen un grupo anhídrido de ácido carboxílico, como componente E,
 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 y
 15 g) del 0 al 40 % en peso de aditivos adicionales como componente G,
- refiriéndose el % en peso en cada caso al peso total de los componentes A a G y dando como resultado juntos el 100 % en peso,
 mediante el mezclado en estado fundido de los componentes A a G,
 20 **caracterizado por que** en una prensa extrusora de tornillo sin fin, que a lo largo de la dirección de transporte comprende en este orden al menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización y una zona de descarga, tras la adición de los componentes A, B y C a la zona de dosificación en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D, se genera una masa fundida, y en una segunda etapa de procedimiento tras la adición del componente D a la zona de homogeneización, se realiza la incorporación
 25 mediante mezcla del componente D en esta masa fundida.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente C comprende un caucho de injerto de butadieno y/o un caucho de injerto de acrilato de alquilo.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** el componente D comprende uno o varios copolímeros de (metil)estireno-acrilonitrilo que, con respecto a todo el componente D, presentan del 0,5 al 5 % en peso de unidades derivadas de anhídrido de ácido maleico.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el componente E comprende anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico o una mezcla de estos anhídridos.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el componente E comprende anhídrido de ácido ftálico.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en una prensa extrusora de tornillo sin fin con la longitud constructiva L, estando definida la longitud constructiva L como la distancia que comienza en el primer dispositivo de dosificación para la adición de los componentes A, B y/o C y que termina en dirección de transporte en la abertura de salida, tras la adición de los componentes A, B y C en el intervalo de 0 L a 0,15 L en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente D se genera una masa fundida, y en una segunda etapa de procedimiento tras la adición del componente D en el intervalo de 0,3 L a 0,99 L se realiza la incorporación mediante mezcla del componente D en esta masa fundida.
- 50 7. Material de moldeo termoplástico, que puede producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de cuerpos moldeados, láminas o fibras.
- 55 9. Cuerpos moldeados, fibras o láminas, que contienen materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 7.