

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 861**

51 Int. Cl.:

B29B 7/38 (2006.01)
B29B 7/94 (2006.01)
B29B 7/84 (2006.01)
B29C 47/38 (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01)
B29C 47/92 (2006.01)
B29C 47/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2010** **PCT/EP2010/062156**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011** **WO11038990**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010** **E 10744596 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2483043**

54 Título: **Procedimiento e instalación para la coloración de masas de moldeo de material sintético**

30 Prioridad:

29.09.2009 DE 102009045122

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2016

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

KLUGE, ANDREAS;
BECHT, SIMON;
GOLDACKER, THORSTEN;
WICK, THOMAS;
JUCYS, MICHAEL;
GOLCHERT, URSULA y
SCHULTES, KLAUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 593 861 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 e instalación para la coloración de masas de moldeo de material sintético

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas. Por lo demás, se describe una instalación para la puesta en práctica de este procedimiento.

- 5 Las masas de moldeo de material sintético se tiñen con colorantes desde hace tiempo. Habitualmente se emplean a tal efecto diversos procedimientos con diferentes ventajas e inconvenientes en cada caso.

A modo de ejemplo se pueden añadir colorantes sólidos al material sintético a teñir. No obstante, en este caso es desventajoso que estos pigmentos se pueden dispersar uniformemente en el material sintético solo con mucha dificultad, sin que el material sintético se someta a una composición de larga duración, que puede
10 conducir, no obstante, a una degradación de polímeros y a las propiedades mecánicas de los mismos vinculadas a la misma.

Por consiguiente se emplean materiales sintéticos teñidos previamente de manera múltiple, las denominadas mezclas madre, que presentan los colorantes a emplear, en especial pigmentos, en forma concentrada. Sin embargo, los materiales sintéticos soporte a emplear pueden conducir a una degradación de las propiedades
15 mecánicas de los materiales sintéticos a teñir. Además, con frecuencia, el empleo de estos materiales sintéticos teñidos previamente es relativamente costoso, ya que la obtención de estos materiales sintéticos requiere una composición larga, para conseguir una distribución uniforme del material sintético.

Además se pueden emplear también disolventes orgánicos para conseguir una buena distribución de colorantes en el material sintético a teñir. Sin embargo quedan cantidades relativamente grandes de estos disolventes
20 orgánicos en el material sintético teñido. De este modo se influye desfavorablemente en especial sobre las propiedades mecánicas de los materiales sintéticos. A modo de ejemplo desciende en especial la resiliencia. Además aumenta la tendencia a la formación de grietas por tensión, si los cuerpos de moldeo obtenibles a partir de la masa de moldeo entran en contacto con disolventes orgánicos. Además, restos de disolventes orgánicos en masas de moldeo pueden conducir a una formación de depósitos en la elaboración subsiguiente, a modo de
25 ejemplo en el caso de procedimientos de moldeo por inyección.

Por los motivos citados anteriormente se intentó emplear colorantes de base acuosa.

A modo de ejemplo, el documento US 6 649 122 describe un colorante líquido de base acuosa, que comprende aproximadamente un 10 a aproximadamente un 80 % de agente de coloración, hasta un 30 % de agente dispersante y un 25 % a un 90 % de agua. Para la coloración de granulado de material sintético se humedece
30 preferentemente la superficie del mismo con el colorante líquido de base acuosa descrito, tras lo cual se elimina el agua contenida en el agente de coloración. Por consiguiente, tiene lugar un tratamiento previo del granulado de material sintético con el agente de coloración, eliminándose el agua, antes de añadirse a la extrusora el granulado de material sintético mezclado con agente de coloración. En el ejemplo 2 de este documento se expone que la mezcla obtenida se puede añadir a la zona de entrada de la extrusora también sin el paso de
35 mezclado previo descrito anteriormente. No obstante, según este documento se obtiene de este modo un producto de extrusión espumado. Por consiguiente, este documento desaconseja una adición inmediata de colorante líquido de base acuosa a la extrusora.

En el modo de proceder considerado preferente en el documento US 6 649 122 es desfavorable en especial el gasto de energía vinculado al mezclado previo. Además, para la puesta en práctica de este procedimiento considerado preferente existe una demanda de inversión elevada. Además, en ambas variantes de extrusora expuestas anteriormente se humedece completamente con colorante. Esto conduce a un gasto elevado, si se debe efectuar un cambio de colorante. En este contexto se debe remitir al desecho que se da debido a la gran cantidad de masa de moldeo de material sintético con un color fuera de las especificaciones, si la instalación se debe reajustar sin un desmontaje de la extrusora. Si la instalación se desmonta para la limpieza, durante este
40 tiempo no se puede obtener una masa de moldeo de material sintético teñida. Por consiguiente, además del gasto para el desmontaje también se debe considerar concomitantemente el descenso de producción.

En el documento US 5 236 645 se describe un procedimiento en el que se introduce en una fusión termoplástica al menos un aditivo (entre otros también colorantes) en un vehículo acuoso que contiene un agente dispersante, al alimentarse a una extrusora de desgasificación en la que se extrusiona el termoplástico, seguido de la
50 evaporación de una parte acuosa de la corriente acuosa aditiva y la eliminación de casi todas las fracciones acuosas volátiles a través de un orificio de ventilación, de modo que se obtiene un sistema esencialmente homogéneo, que contiene los termoplásticos y al menos un aditivo.

Se describe un procedimiento similar en el documento EP 1847373 A2.

El documento EP 0603605 A1 da a conocer un procedimiento para el teñido de un material termoplástico en el que se mezcla el material termoplástico con una dispersión de colorante acuosa, que contiene opcionalmente agentes humectantes. La mezcla se funde y se mantiene a una temperatura suficientemente elevada durante un tiempo prolongado, de modo que se efectúa una evaporación sensible del disolvente.

- 5 En el documento US 3 754 734 se describe un procedimiento para el teñido de polímeros fundidos a temperatura elevada, en el que se efectúa una inyección directa de un colorante en la corriente de polímeros durante la polimerización.

10 Considerando el estado de la técnica, ahora era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas, con el que se pudieran obtener masas de moldeo de material sintético teñidas de modo especialmente económico. El procedimiento debía posibilitar en especial cambios de color especialmente rápidos y sencillos sin tener que desmontar la instalación o sin que se produzca una gran cantidad de desecho.

15 Además, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas, que condujeran a materiales sintéticos de alto valor cualitativo. En este caso, los materiales sintéticos debían presentar excelentes propiedades mecánicas, en especial una resiliencia elevada o una temperatura de reblandecimiento de Vicat elevada. Además, el teñido debía estar vinculado a una degradación de polímeros lo más reducida posible. Además, los materiales sintéticos teñidos debían presentar un color muy uniforme, debiendo ser la reproducibilidad de coloración lo más elevada posible. Por otra parte, las masas de moldeo de material sintético teñidas no debían tender a una formación de depósitos en una
20 elaboración, en especial en procedimientos de moldeo por inyección.

Otra tarea consistía en crear una instalación para la puesta en práctica del presente procedimiento, que ofreciera una calidad de producto elevada, lo más constante posible. Además, la instalación se debía poder accionar durante un intervalo de tiempo prolongado, sin que sean necesarios trabajos de mantenimiento costosos.

- 25 Además, el procedimiento se debía poder llevar a cabo de manera sencilla y económica, sin que estuviera vinculado al mismo un riesgo del medio ambiente.

Esta, así como otras tareas no citadas explícitamente, pero que se pueden derivar o deducir sin más del contexto discutido al inicio, se solucionan mediante un procedimiento con todas las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes referidas a la reivindicación 1 se protegen modificaciones
30 convenientes del procedimiento según la invención.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas con colorantes líquidos acuosos correspondientemente a la reivindicación 1.

De este modo se pone a disposición de modo no previsible un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas, con el que se pueden obtener masas de moldeo de material sintético
35 teñidas de modo especialmente económico. El procedimiento posibilita en especial cambios de color especialmente rápidos y sencillos sin tener que desmontar la instalación o sin que se produzca una gran cantidad de desecho.

El procedimiento para la obtención de materiales sintéticos teñidos de alto valor cualitativo según la invención conduce además a materiales sintéticos teñidos. En este caso los materiales sintéticos muestran, a modo de
40 ejemplo, excelentes propiedades mecánicas, que se hacen visibles en especial mediante una resiliencia elevada o una temperatura de reblandecimiento de Vicat elevada. Sorprendentemente, mediante el procedimiento según la invención se consigue la obtención de materiales sintéticos teñidos sin que esté vinculada a la misma una degradación esencial de polímeros. Los materiales sintéticos teñidos presentan además un color muy uniforme, siendo muy elevada la reproducibilidad del teñido. Las masas de moldeo de material sintético muestran además
45 una tendencia extremadamente reducida a la formación de depósitos en la elaboración subsiguiente, en especial en procedimientos de moldeo por inyección.

Además, el procedimiento se puede llevar a cabo además de modo sencillo y económico, sin que esté vinculado al mismo un riesgo del medio ambiente.

Además se describe una instalación para la puesta en práctica del procedimiento, que ofrece una calidad de
50 producto elevada, lo más constante posible. Además, la instalación se debía poder accionar durante un intervalo de tiempo prolongado, sin que sean necesarios trabajos de mantenimiento costosos.

Masas de moldeo que se pueden teñir según el presente procedimiento son conocidas en sí, conteniendo estas

masas de moldeo polímeros elaborables como termoplásticos como componente obligatorio. A los polímeros preferentes pertenecen, a modo de ejemplo, poli(met)acrilatos, en especial metacrilato de polimetilo (PMMA), poli(met)acrilimidas, poli(acrilonitrilos), poliestirenos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, cloruros de polivinilo. En este caso son preferentes poli(met)acrilatos y poli(met)acrilimidas. Estos polímeros se pueden emplear por separado, así como en forma de mezcla. Por lo demás, estos polímeros se pueden presentar también en forma de copolímeros. Copolímeros preferentes son, entre otros, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-ácido maleico, y copolímeros de metacrilato de polimetilo, en especial copolímeros de metacrilato de polimetilo-poli(met)acrilimida.

Según un aspecto especial de la presente invención se pueden teñir masas de moldeo que contienen policarbonatos. Los policarbonatos son conocidos en el mundo técnico. Los policarbonatos se pueden considerar formalmente poliésteres de ácido carbónico y dihidroxi-compuestos alifáticos o aromáticos. Éstos son fácilmente accesibles mediante reacción de diglicoles o bisfenoles con fosgeno, o bien dicarbonatos, mediante reacciones de policondensación, o bien transesterificación.

En este caso son preferentes policarbonatos que se derivan de bisfenoles. A estos bisfenoles pertenecen, en especial, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-butano (bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C), 2,2'-metilendifenol (bisfenol F), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano (tetrabromobisfenol A) y 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano (tetrametilbisfenol A).

Habitualmente se obtienen tales policarbonatos aromáticos mediante policondensación interfacial o transesterificaciones, exponiéndose detalles en Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718.

Según una forma especial de ejecución de la presente invención se pueden teñir masas de moldeo que contienen al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso, y de modo muy especialmente preferente al menos un 80 % en peso de policarbonatos.

Según otra forma de ejecución de la presente invención, las masas de moldeo especialmente preferentes presentan al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 80 % en peso de metacrilato de polimetilo, polimetacrilimida y/o copolímeros de metacrilato de polimetilo, referido al peso total de la masa de moldeo.

Las masas de moldeo que se pueden teñir según la presente invención contienen preferentemente poli(met)acrilatos. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos.

Poli(met)acrilatos son polímeros que son obtenibles mediante polimerización de una mezcla de monómeros, que presenta al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso de (met)acrilatos, referido al peso de los monómeros. Estos monómeros son ampliamente conocidos en el mundo técnico y adquiribles comercialmente. A estos pertenecen, entre otros, ácido (met)acrílico y (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes saturados, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo; (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados, como por ejemplo (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, etc.; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfono)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; di(met)acrilatos de glicol, como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de eteralcoholes, como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo; y (met)acrilatos polivalentes, como tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

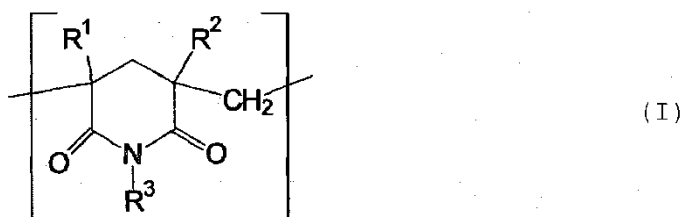
Además de los (met)acrilatos presentados anteriormente, para la obtención de los poli(met)acrilatos se pueden emplear también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los metacrilatos citados anteriormente. En general, estos compuestos se emplean en una cantidad de un 0 a un 40 % en peso, preferentemente un 0 a un 20 % en peso, referido al peso de los monómeros, pudiéndose emplear los comonómeros por separado o como mezcla. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno; vinilésteres, como acetato de vinilo; monómeros de estireno, como por ejemplo estireno, estirenos substituidos con un substituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos substituidos con un substituyente alquilo en el anillo, como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos vinílicos heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfuran, viniltiofeno,

viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles, y viniloxazoles hidrogenados; vinil- e isopreniléteres; derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y dienos, como por ejemplo divinilbenceno.

5 Los poli(met)acrilatos preferentes son obtenibles mediante polimerización de mezclas que presentan al menos un 20 % en peso, en especial al menos un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 80 % en peso de metacrilato de metilo, referido respectivamente al peso total de monómeros a polimerizar. Estos polímeros se denominan también metacrilatos de polimetilo en el ámbito de la presente invención. Las masas de moldeo preferentes pueden contener diversos poli(met)acrilatos, que se diferencian, a modo de ejemplo, en el peso molecular o en la composición de monómeros.

10 La obtención de homo- y/o copolímeros de (met)acrilato a partir de los monómeros presentados anteriormente según los diversos procedimientos de polimerización radicalaria es conocida en sí. De este modo se pueden obtener los polímeros en polimerización en substancia, disolución, suspensión o emulsión. La polimerización en substancia se describe de manera ejemplar en Houben-Weyl, tomo E20, parte 2 (1987), páginas 1145 y siguientes. Se encuentran referencias valiosas respecto a la polimerización en disolución también aquí en las
15 páginas 1156 y siguientes. Se encuentran explicaciones respecto a la técnica de polimerización en suspensión también aquí en las páginas 1149 y siguientes, mientras que la polimerización en emulsión se describe y se explica también aquí en las páginas 1150 y siguientes.

Por lo demás, las masas de moldeo preferentes pueden comprender poli(met)acrilimidas. Las poli(met)acrilimidas presentan unidades recurrentes que se pueden representar mediante la fórmula (I),



20 donde R¹ y R², iguales o diferentes, significan hidrógeno o un grupo metilo, y R³ significa hidrógeno o un resto alquilo o arilo con hasta 20 átomos de carbono.

25 Las unidades de la estructura (I) constituyen preferentemente más de un 30 % en peso, de modo especialmente preferente más de un 50 % en peso, y de modo muy especialmente preferente más de un 80 % en peso de poli(met)acrilimida.

La obtención de poli(met)acrilimidas es conocida en sí y se da a conocer, a modo de ejemplo, en los documentos. GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 1 817 156 (= US-PS 3 627 711) o DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685).

30 Estos copolímeros pueden contener además otras unidades de monómero, que se producen, a modo de ejemplo, a partir de ésteres de ácido acrílico o metacrílico, en especial con alcoholes inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, estireno, ácido maleico o su anhídrido, ácido itacónico o su anhídrido, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. La fracción de comonómeros que no se pueden ciclar, o se pueden ciclar solo con mucha dificultad, no debe sobrepasar un 30 % en peso, preferentemente un 20 % en peso, y de modo especialmente preferente un 10 % en peso, referido al peso de monómeros.

35 Preferentemente se pueden emplear masas de moldeo que comprenden poli(N-metilmetacrilimidas) (PMMI) y/o metacrilatos de polimetilo (PMMA). Poli(N-metilmetacrilimidas) (PMMI), metacrilatos de polimetilo (PMMA) y/o copolímeros de PMMI-PMMA son preferentemente copolímeros de PMMI y PMMA, que se obtienen mediante cicloimidación parcial de PMMA. (PMMI, que se obtiene mediante imidación parcial de PMMA, se obtiene habitualmente de modo que se imida como máximo un 83 % de PMMA empleado. El producto formado en este caso
40 se denomina PMMI, pero estrictamente copolímero de PMMI-PMMA). Tanto PMMA, como también PMMI, o copolímeros de PMMI-PMMA, son adquiribles comercialmente, por ejemplo bajo las marcas registradas PLEXIGLAS o PLEXIMID de la firma Evonik Röhm. Un copolímero ejemplar (PLEXIMID 8803) tiene un 33 % de unidades MMI, un 54,4 % de unidades MMA, un 2,6 % de unidades ácido metacrílico y un 1,2 % de unidades anhídrido. Los productos, así como su obtención, son conocidos (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, editorial Marcel Dekker Inc. New York - Basel - Hongkong, S. 223 f.; H. G. Elias, Makromoleküle, editorial Hüthig und Wepf Basel-
45 Heidelberg - New York; US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

Las masas de moldeo pueden comprender además polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Los polímeros de

estireno-acrilonitrilo especialmente preferentes se pueden obtener mediante la polimerización de mezclas que están constituidas por

un 70 a un 92 % en peso de estireno,

un 8 a un 30 % en peso de acrilonitrilo, y

- 5 un 0 a un 22 % en peso de otros comonómeros, referido respectivamente al peso total de monómeros a polimerizar.

Para la mejora de los valores de tenacidad al impacto, se pueden añadir a las masas de moldeo copolímeros de injerto de caucho de silicona, que están compuestas por un 0,05 a un 95 % en peso, referido al peso total de copolímero, de un núcleo a) constituido por un polímero orgánico de silicio, que corresponde a la fórmula general $(R_2SiO_{2/2}) \cdot (RSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z$ con $x = 0$ a 99,5 % en moles, $y = 0,5$ a 100 % en moles, $z = 0$ a 50 % en moles, significando R restos alquilo o alqueno iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono, restos arilo o restos hidrocarburo substituidos, 0 a 94,5 % en peso, referido al peso total de copolímero, de una capa de polidialquilsiloxano b) y un 5 a un 95 % en peso, referido al peso total de copolímero, de una envoltura c) de polímeros orgánicos, el núcleo a) antes del injerto comprende grupos vinilo, y la envoltura c) es obtenible mediante polimerización radicalaria de una mezcla que contiene acrilatos y metacrilatos.

- 10
- 15 Por lo demás, las masas de moldeo pueden contener modificadores de caucho de acrilato. Tales modificadores de caucho de acrilato son conocidos en sí. En este caso se trata de copolímeros que presentan una estructura núcleo-cubierta, presentando el núcleo y la cubierta una fracción elevada de los (met)acrilatos descritos anteriormente.

En este caso, modificadores de caucho de acrilato preferentes presentan una estructura con dos envolturas, que se diferencian en su composición.

- 20 Modificadores de caucho de acrilato especialmente preferentes tienen, entre otras, la siguiente estructura:

núcleo: polímero con una fracción de metacrilato de metilo de al menos un 90 % en peso, referido al peso del núcleo;

cubierta 1: polímero con una fracción de metacrilato de metilo de al menos un 80 % en peso, referido al peso del núcleo;

- 25 cubierta 2: polímero con una fracción de metacrilato de metilo de al menos un 90 % en peso, referido al peso de la segunda cubierta.

A modo de ejemplo, un modificador de caucho de acrilato preferente puede presentar la siguiente estructura:

núcleo: copolímero de metacrilato de metilo (95,7 % en peso), acrilato de etilo (4 % en peso) y metacrilato de alilo (0,3 % en peso);

- 30 S1: copolímero de acrilato de butilo (81,2 % en peso), estireno (17,5 % en peso) y metacrilato de alilo (1,3 % en peso);

S2: copolímero de metacrilato de metilo (96 % en peso) y acrilato de etilo (4 % en peso).

- 35 La proporción de núcleo respecto a cubierta(s) de los modificadores de caucho de acrilato puede oscilar en amplios intervalos. La proporción ponderal núcleo respecto a cubierta K/S se sitúa preferentemente en el intervalo de 20 : 80 a 80 : 20, preferentemente de 30 : 70 a 70 : 30 en el caso de modificadores con una cubierta, o bien la proporción de núcleo respecto a cubierta 1 respecto a cubierta 2 K/S1/S2 se sitúa en el intervalo de 10 : 80 : 10 a 40 : 20 : 40, de modo especialmente preferente de 20 : 60 : 20 a 30 : 40 : 30 en el caso de modificadores con dos cubiertas.

- 40 El tamaño de partícula de los modificadores de caucho de acrilato se sitúa habitualmente en el intervalo de 50 a 1000 nm, preferentemente 100 a 500 nm, y de modo especialmente preferente de 150 a 450 nm, sin que se deba efectuar una limitación de este modo.

- 45 La obtención de modificadores de tenacidad al impacto se describe, entre otros, en los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP 0 528 196 A1 EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028. Los modificadores de tenacidad al impacto presentados en el documento EP-A 0 113 924, entregado el 31.12.83 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud 83113259.2; EP-A 0 522 351, entregado el 26.06.91 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud 92110610.0; EP 0 528 196 A1, entregado el 22.07.92 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud 92112513.4; EP-A 0 465 049, entregado el 19.06.91 en la Oficina de Patentes Europea con el

número de solicitud 91305555.4; y EP-A 0 683 028, entregado el 11.05.95 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud 95107103.4; y procedimientos para su obtención se incluyen en la presente solicitud mediante referencia a estos documentos con fines de divulgación.

5 Según un aspecto especial de la presente invención, los aditivos presentados anteriormente se pueden emplear en combinación. Sorprendentemente, mediante el empleo combinado de los modificadores de tenacidad al impacto presentados anteriormente se puede conseguir un excelente comportamiento de tenacidad al impacto a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) de los cuerpos moldeados, que se obtuvieron a partir de las masas de moldeo. De este modo se mantienen las propiedades mecánicas y térmicas, como por ejemplo el módulo E o la temperatura de reblandecimiento de Vicat, en un nivel muy elevado. Si se intenta un comportamiento de resiliencia a temperatura ambiente solo mediante el empleo de modificador de caucho de acrilato o polímero de injerto de caucho de silicona, estos valores descienden claramente.

Según un aspecto especial de la presente invención, la proporción ponderal de copolímero de injerto de caucho de silicona respecto a modificador de caucho de acrilato se puede situar en el intervalo de 1 : 10 a 10 : 1, preferentemente de 4 : 6 a 6 : 4.

15 Masas de moldeo especiales están constituidas por

f1) un 20 a un 95 % en peso de poli(met)acrilatos,

f2) un 0 a un 45 % en peso de polímeros de estireno-acrilonitrilo,

f3) un 5 a un 60 % en peso de copolímeros de injerto de caucho de silicona,

20 f4) un 0 a un 60 % en peso de modificadores de tenacidad al impacto basados en caucho de acrilato, referido respectivamente al peso de los componentes f1 a f4,

y aditivos y productos suplementarios habituales.

25 Las composiciones a polimerizar, las masas de moldeo empleables según la invención, o bien los cuerpos moldeados obtenibles a partir de las mismas, pueden contener además otros aditivos conocidos. A estos aditivos pertenecen, entre otros, reguladores de peso molecular, agentes separadores, antiestáticos, antioxidantes, agentes desmoldeantes, agentes ignífugos, agentes engrasantes, colorantes, agentes para la mejora de la fluidez, cargas, estabilizadores lumínicos, pigmentos, agentes protectores frente intemperie y plastificantes.

Los aditivos se emplean en cantidad habitual, es decir, hasta un 80 % en peso, preferentemente hasta un 30 % en peso, referido a la masa total. Si la cantidad es mayor que un 80 % en peso, referido a la masa total, las propiedades de los materiales sintéticos, como por ejemplo su elaborabilidad, se pueden reducir en gran medida.

30 La media ponderal de peso molecular M_w de los homo- y/o copolímeros a emplear según la invención en las masas de moldeo de material sintético puede oscilar en amplios intervalos, ajustándose el peso molecular habitualmente al fin de aplicación y al modo de elaboración de la masa de moldeo. No obstante, ésta se sitúa en general entre 20 000 y 1 000 000 g/mol, preferentemente 50 000 a 500 000 g/mol, y de modo especialmente preferente 80 000 a 300 000 g/mol, sin que se deba efectuar una limitación de este modo. El peso molecular se puede determinar por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un patrón de PMMA.

40 Las masas de moldeo preferentes, o bien cuerpos moldeados obtenidos a partir de las mismas, muestran un módulo de E mayor o igual a 1200 MPa, preferentemente mayor o igual a 1600 MPa según ISO 527 (a 1 mm/min). Por lo demás, las masas de moldeo teñidas según la invención, o bien cuerpos moldeados obtenidos a partir de las mismas, muestran una tenacidad al impacto según Charpy mayor o igual a 10 kJ/m², preferentemente mayor o igual a 15 kJ/m² según ISO179.

Además se pueden producir materiales sintéticos con resistencias a la tracción mayores o iguales a 55, preferentemente mayores o iguales a 60, según DIN 53 455-1-3 (a 1 mm/min).

45 Según un aspecto especial de la presente invención, las masas de moldeo presentadas anteriormente se pueden obtener ventajosamente mediante procedimientos de polimerización continua. Tales procedimientos se presentan, entre otros, en la solicitud de patente sin examinar DE 44 24 300 A1. Los procedimientos para la obtención de masas de moldeo de material termoplástico presentados en el documento DE 44 24 300 A1, entregado el 09.07.1994 en la Oficina de Patentes Europea bajo el número de solicitud P 44 24 300.6, se incluyen en la presente solicitud con fines de divulgación mediante referencia a este documento. En estos procedimientos, los polímeros se obtienen o se elaboran en una extrusora. En este caso, el colorante líquido acuoso

se puede introducir en la extrusora tras la eliminación de monómeros residuales de la mezcla de reacción. Por consiguiente, el procedimiento según la invención posibilita sorprendentemente una coloración sencilla y económica de materiales sintéticos, sin tener que fundir los mismos reiteradamente. Además, de este modo se pueden obtener masas de moldeo de material sintético teñidas de modo especialmente económico, ya que la obtención y la coloración se pueden efectuar dentro de una extrusora. Las corrientes de monomero recirculadas en este caso comprenden de modo sorprendente restos extremadamente reducidos, preferentemente no contienen restos de colorantes, de modo que se puede efectuar un cambio de color sin procesos de limpieza costosos.

Según otro aspecto, las masas de moldeo empleables se pueden obtener ventajosamente mediante procedimientos de polimerización en disolución. El concepto „polimerización en disolución“ es ampliamente conocido en el mundo técnico, describiéndose tales procedimientos en el estado de la técnica presentado anteriormente. En este caso se puede añadir el colorante líquido acuoso tras la eliminación de restos de disolvente de la mezcla de reacción.

Las masas de moldeo presentadas anteriormente se tiñen con un colorante líquido acuoso. Colorantes líquidos acuosos son agentes de coloración que contienen agua. Estos colorantes se pueden presentar como disolución o dispersión, representando dispersiones acuosas colorantes líquidos acuosos preferentes. El concepto „colorante líquido“ indica que el colorante es fluido en condiciones normales (25°C y 1013 mbar). Colorantes líquidos acuosos preferentes muestran una viscosidad dinámica en el intervalo de 0,5 a 2000 mPas, preferentemente 10 a 1500 mPas, y de modo muy especialmente preferente 100 a 600 mPas, medida según DIN EN ISO 2555 a 25°C (Brookfield). La viscosidad se puede ajustar fácilmente a través de la fracción de agua, y en caso dado el tamaño de partícula de las partículas de colorante.

La fracción de agua en el colorante líquido acuoso se sitúa en el intervalo de un 5 a un 95 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 20 a un 80 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de un 40 a un 60 % en peso.

Tales tintas líquidas se describen, entre otros, en el documento presentado anteriormente US 6 649 122 B1, entregado en la Oficina de Patentes Americana (USPTO) con el número de solicitud 09/545014 el 07.04.2000.

Además de agua, estos colorantes líquidos contienen habitualmente al menos un agente de coloración. Un agente de coloración es la denominación colectiva para todas las sustancias colorantes según DIN 55 943. A las sustancias colorantes pertenecen, entre otros, colorantes solubles y pigmentos inorgánicos u orgánicos. Estos agentes de coloración se pueden emplear por separado o como mezcla de dos o más. En especial se pueden emplear mezclas de pigmentos colorantes orgánicos con colorantes orgánicos solubles. Además se pueden emplear mezclas que comprenden pigmentos colorantes inorgánicos y orgánicos. Además se pueden utilizar mezclas que contienen colorantes orgánicos solubles adicionalmente a los pigmentos colorantes inorgánicos. Además son convenientes mezclas que comprenden colorantes solubles y pigmentos inorgánicos y orgánicos. Los agentes de coloración presentados anteriormente se exponen, entre otros, en Kirk Orthmer Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, vol. 19, páginas 1 a 78, y en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª edición en CD-ROM.

A los pigmentos colorantes orgánicos preferentes pertenecen, entre otros, colorantes azoicos y diazoicos, ftalocianinas, perilenos, metinos y antraquinonas.

Son ejemplos de colorantes orgánicos solubles, entre otros, antrapirimidinas, quinoftalona, perinonas o colorantes monoazoicos, como por ejemplo Thermoplastrot® 454, Thermoplast Schwarz X70®, Macrolexgelb® G, Sandoplast® Rot G o Solvaperm® Rot G.

Pigmentos inorgánicos preferentes son, entre otros, cromato de cinc, sulfuro de cadmio, óxido de cromo, pigmentos ultramarinos y escamas metálicas, además de BaSO₄ y TiO₂, así como hollín (Carbon Black).

La cantidad de colorante se puede situar entre un 0,1 % en peso y un 80 % en peso, preferentemente un 0,5 % y un 50 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de un 10 % en peso a un 40 % en peso, referido al peso total de la fase líquida acuosa.

La proporción ponderal de agente de coloración respecto a agua se puede situar en un amplio intervalo, pudiendo conducir fracciones de colorante demasiado elevadas a problemas en la distribución del agente de coloración en la masa de moldeo de material sintético y en la puesta en práctica del procedimiento, a modo de ejemplo debido a depósitos de colorante en las válvulas. Fracciones de agentes de coloración demasiado reducidas conducen a volúmenes elevados en el conducto de alimentación en la masa de material sintético, y a una cantidad de agua relativamente elevada, que se puede evacuar de la extrusora, a modo de ejemplo, a través del punto de desgasificación. La proporción ponderal de colorante respecto a agua se sitúa en general en el intervalo de 50 : 1 a 1 : 50, preferentemente 10 : 1 a 1 : 10, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 5.

Según agente de coloración, el colorante líquido acuoso puede contener uno o varios agentes dispersantes, también denominados sustancias de superficie activa o agentes tensioactivos. A los agentes dispersantes preferentes pertenecen, entre otros, polivinilpirrolidonas, que son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo la denominación Sokalan HP50 de BASF; poliácridatos con grupos iónicos, pudiéndose emplear en especial sales metálicas alcalinas de estos poliácridatos; lignosulfonatos, que se pueden emplear en especial como sales metálicas alcalinas o de hierro, sulfonatos de naftalina condensados y sulfonatos de naftalina que se pueden aplicar preferentemente en forma de sales metálicas alcalinas.

Poliácridatos con grupos iónicos son polímeros que comprenden unidades que se derivan de ácido (met)acrílico y/o (met)acrilatos. Los grupos iónicos contenidos en los poliácridatos se pueden obtener mediante una saponificación de grupos éster, o mediante empleo de monómeros con un grupo ácido, preferentemente ácido (met)acrílico. Estos monómeros se presentaron anteriormente, de modo que se remite a su manifestación.

A los agentes dispersantes preferentes pertenecen en especial agentes tensioactivos no iónicos, como por ejemplo copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, preferentemente copolímeros en bloques, convenientemente con 8 a 40 unidades de óxido de etileno, o bien óxido de propileno, y poliácridatos con grupos hidrófilos, en especial grupos polialquilenglicol.

Los poliácridatos con grupos hidrófilos apropiados como agente dispersante comprenden unidades que son derivadas de (met)acrilatos. El concepto „grupo hidrófilo“ significa que este grupo ocasiona una compatibilidad con agua. En este caso se deben citar en especial grupos no iónicos, que conducen a una hidrofilia. Estos grupos son derivados en especial de monómeros que son solubles o dispersables en agua. A estos pertenecen en especial monómeros con uno o varios grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo, o con grupos polialquilenglicol.

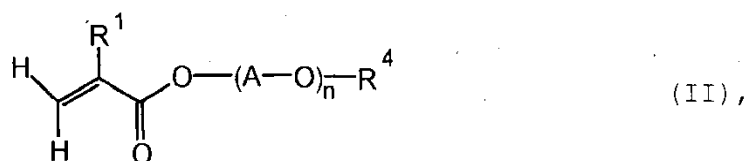
Poliácridatos especialmente preferentes, que son apropiados como agente dispersante, comprenden unidades que son derivadas de mono(met)acrilatos de polialquilenglicol.

Mono(met)acrilatos de polialquilenglicol son monómeros que, además de un grupo (met)acrilato, presentan un resto polialquilenglicol. La obtención de estos monómeros se presenta, entre otros, en el documento WO 2006/024538, entregado el 02.09.2005 en la Oficina de Patentes Europea con el número de solicitud PCT/EP2005/009466; y WO 2005/000929, entregado el 20.05.2004 en la Oficina de Patentes Americana (USPTO) con el número de solicitud PCT/US2004/015898, remitiéndose a estos documentos con fines de divulgación, e incluyéndose en la presente solicitud los mono(met)acrilatos de polialquilenglicol y procedimientos para su obtención descritos en los mismos. De este modo, se pueden obtener mono(met)acrilatos de polialquilenglicol con un grupo hidroxilo mediante reacción de ácido (met)acrílico con epóxidos. Además se pueden obtener mono(met)acrilatos de polialquilenglicol mediante transesterificación de (met)acrilatos de alquilo con alcoxpialquilenglicoles, en especial metoxipialquilenglicoles.

La media ponderal de peso molecular de mono(met)acrilato de polialquilenglicol se sitúa preferentemente en el intervalo de 500 a 20000 g/mol, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1000 a 10000 g/mol, medido según GPC.

A los polialquilenglicoles preferentes para la obtención de mono(met)acrilatos de polialquilenglicol pertenecen en especial compuestos de poli-C₂-C₄-alquilenglicol. Se entiende por compuestos de poli-C₂-C₄-alquilenglicol, que también se denominan de diferente manera óxidos de poli-C₂-C₄-alquileo o compuestos de poli(oxi-C₂-C₄-alquileo), poliéteres oligómeros, o bien macromoleculares con varias unidades recurrentes, por regla general al menos 3, frecuentemente al menos 5, y en especial al menos 10, y por regla general no más de 500, frecuentemente no más de 400, por ejemplo 10 a 300, y en especial 10 a 200 unidades recurrentes que son derivadas de C₂-C₄-alquilenglicoles. Estos compuestos pueden ser lineales o ramificados.

Mono(met)acrilatos de polialquilenglicol preferentes se pueden describir mediante la siguiente fórmula general (II):



donde n indica el número de unidades recurrentes, y representa generalmente un número en el intervalo de 3 a 500, en especial en el intervalo de 5 a 400, de modo especialmente preferente en el intervalo de 10 a 300, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 10 a 200. A representa C₂-C₄-alquileo, como 1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,2-butanodiilo o 1,4-butanodiilo; R¹ representa hidrógeno o metilo y R⁴ representa hidrógeno o alquilo, preferentemente con 1 a 10, y en especial 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, bencilo, acil(=C(O)-

alquilo) preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, grupos SO_3H o PO_3H_2 , en especial $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquilo, y de modo especialmente preferente $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, y especialmente metilo o etilo.

Ésteres de ácido (poli- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alquilenglicol)-mono(met)acrílico empleables de modo especialmente preferente se distinguen por que al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso, en especial al menos un 90 % en peso, y especialmente todas las unidades recurrentes A-O en la fórmula (II) son derivadas de etilenglicol, o bien de óxido de etileno. Por consiguiente, preferentemente al menos un 50 % en peso, en especial al menos un 70 % en peso, de modo muy especialmente preferente al menos un 90 % en peso, y especialmente todas las unidades A-O en la fórmula (II) representan $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$. Según otro acondicionamiento preferente de la presente invención, al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 70 % en peso, en especial al menos un 90 % en peso, y especialmente todas las unidades recurrentes en el compuesto de poli- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alquilenglicol P empleado son derivadas de propilenglicol, o bien óxido de propileno.

A los mono(met)acrilatos de polialquilenglicol preferentes pertenecen en especial mono(met)acrilato de alcoxipolialquilenglicol, que se distinguen por un grupo alcoxi como resto R en la anterior fórmula (II). En este caso son especialmente preferentes en especial mono(met)acrilatos de metoxipolietilenglicol, también denominados (met)acrilatos de MPEG.

Se pueden obtener ventajas sorprendentes en especial mediante poliácridatos apropiados como agente dispersante, que presentan un 0,1 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 50 % en peso, y de modo muy especialmente preferente un 5 a un 30 % en peso de unidades que se derivan de mono(met)acrilatos de polialquilenglicol, referido al peso de monómeros empleados para la obtención de poliácridatos.

Además de las unidades mono(met)acrilato de polialquilenglicol presentadas anteriormente, poliácridatos preferentes presentan comonómeros con los que se pueden conseguir otras propiedades deseadas, en especial una alta compatibilidad con los polímeros que están contenidos en las masas de moldeo de material sintético a teñir. Por consiguiente, estos poliácridatos pueden comprender unidades que son derivadas de monómeros de estireno, (met)acrilatos u otros comonómeros.

La obtención de estos poliácridatos se puede efectuar mediante procedimientos de polimerización radicalaria, debiéndose mencionar en especial polimerizaciones en disolución, polimerizaciones en sustancia o polimerizaciones en emulsión. Estas se presentan en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición.

Se pueden adquirir comercialmente poliácridatos con grupos polialquilenglicol, a modo de ejemplo, bajo la marca EFKA®-4550 de Ciba Specialty Chemicals. El polímero está constituido esencialmente por los monómeros alfa-metilestireno, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de MPEG.

El agente dispersante, preferentemente un poliácrilato modificado con grupos hidrófilos, se puede emplear en forma de una disolución acuosa con un contenido en sustancia activa entre un 1 y un 99% en peso, preferentemente un 20 a un 80 % en peso, y muy preferentemente un 48 % en peso y un 52 % en peso.

La cantidad de agente dispersante, preferentemente de poliácrilato, se puede situar entre un 1 y un 90 % en peso, preferentemente un 5 % en peso y un 50 % en peso, y de modo especialmente preferente un 5 a un 30 % en peso, referido al peso total de colorante líquido acuoso.

La proporción ponderal de agua respecto a agente dispersante se puede situar preferentemente en el intervalo de 100 : 1 a 1 : 5, de modo especialmente preferente 10 : 1 a 1 : 2, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 8 : 1 a 2 : 1.

La proporción ponderal de agente de coloración respecto a agente dispersante se puede situar preferentemente en el intervalo de 100 : 1 a 1 : 5, de modo especialmente preferente 10 : 1 a 1 : 1, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 5 : 1 a 2 : 1.

El poliácrilato con grupos hidrófilos presentado anteriormente se puede emplear como agente dispersante independiente del valor de pH para la desfloculación de pigmentos en sistemas de esmalte acuosos y concentrados de pigmentos.

Un colorante líquido empleable según la invención se puede obtener mediante mezclado de los componentes y subsiguiente dispersión.

Según la presente invención se añade un colorante líquido acuoso a una masa de moldeo de material sintético fundida. El concepto „masa de moldeo de material sintético fundida“ designa una masa de moldeo que se presenta en estado termoplástico. Por consiguiente, la masa de moldeo de material sintético presenta una temperatura que

posibilita una elaboración termoplástica de la misma. En este caso, la temperatura exacta depende del material sintético empleado, en especial del tipo y del peso molecular de los polímeros. La masa de moldeo de material sintético tiene preferentemente una temperatura en el intervalo de 80°C a 350°C, preferentemente 160 a 330°C, de modo especialmente preferente 190 a 285°C.

5 Para la puesta en práctica del procedimiento se emplea una extrusora. Habitualmente se entiende bajo el concepto „extrusora“ un aparato de transporte que, según el principio funcional de la rosca transportadora, extruye masas sólidas a viscosas a partir de un orificio. Tales dispositivos son conocidos desde hace tiempo y se describen, a modo de ejemplo, en Chris Rauwendaal: Polymer-Extrusion, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1986, ISBN 3-446-14196-0, USA: ISBN 0-02-947500-7.

10 A modo de ejemplo se pueden emplear extrusoras de monohusillo o de husillo doble. La selección y adaptación de hélices de extrusora apropiadas, en especial su geometría debido a las correspondientes tareas técnicas del procedimiento, como por ejemplo estirado, transporte, homogeneización, fusión y compresión, pertenece en este caso al conocimiento general del especialista.

15 En la zona de entrada de la extrusora helicoidal se ajustan preferentemente temperaturas de cilindro en el intervalo de 50 a 350°C. En la zona de entrada se pueden alimentar, a modo de ejemplo, las masas de moldeo presentadas anteriormente en forma de granulado. Según un aspecto especial de la presente invención, además se puede añadir también una mezcla de reacción que comprende los polímeros a teñir. Estas mezclas de reacción contienen habitualmente fracciones esenciales de monómeros y/o disolvente. A la zona de entrada pueden estar post-conectadas zonas en las que el material se funde y se homogeneiza, seguida de zona de descarga (tobera o herramienta).

Además, antes, durante o tras la homogeneización, de la fusión se pueden extraer fracciones muy volátiles mediante desgasificación a presión normal, o bajo aplicación de vacío. En este caso, la extrusora puede presentar una o varias zonas de desgasificación. En este caso, una de las desgasificaciones se puede efectuar preferentemente en la zona de la homogeneización, o tras la misma.

25 La masa de moldeo de material sintético se mezcla con un colorante líquido acuoso tras una zona de desgasificación. Si la extrusora presenta varias zonas de desgasificación, el colorante líquido se introduce tras la última zona de desgasificación.

30 La dosificación de líquido necesaria para la introducción del colorante líquido en la fusión de material sintético se puede efectuar preferentemente a través de una válvula. En especial son de especial interés instalaciones que comprenden una válvula de inyección, que impide una vuelta a presión de la fusión al conducto de alimentación de colorante. A modo de ejemplo, la válvula puede presentar una ranura anular variable, a través de la cual se puede regular la presión previa en el conducto de alimentación de colorante. En este caso, la presión se puede mantener mediante una bomba prevista en el conducto de alimentación. Además, la válvula puede estar configurada en forma de una válvula de retención de presión. La válvula puede estar acondicionada preferentemente de modo que se produzcan espacios muertos lo más reducidos posible. Esto se puede conseguir, a modo de ejemplo, mediante un terminado a nivel de los extremos de válvula con la pared interna del cilindro de extrusión.

Según un aspecto especial de la presente invención, el conducto de alimentación de colorante, en especial en la zona de la extrusora, puede presentar configuración refrigerable para impedir una evaporación prematura del agua contenida en la composición de colorante. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante elementos refrigeradores conocidos, como por ejemplo cambiadores de calor o elementos de Peltier.

40 La cantidad de colorante líquido acuoso que se añade a la masa de moldeo se puede regular a través del rendimiento de transporte de una primera bomba, que está prevista en el conducto de alimentación de colorante. Esta bomba puede estar configurada, a modo de ejemplo, como bomba de rueda dentada o como bomba de membrana de émbolo. El rendimiento de transporte de la bomba se puede regular preferentemente a través de un medidor de caudal másico, adaptándose la cantidad prevista a la cantidad medida a través del rendimiento de transporte de la bomba. El rendimiento de transporte de la bomba, según acondicionamiento de la misma, se puede ajustar, a modo de ejemplo, a través del índice de revoluciones con el que se acciona la bomba. La presión en el conducto de alimentación de colorante se puede medir con un sensor de presión y ajustar mediante regulación de la bomba o, según forma de ejecución, mediante variación del orificio de válvula, a modo de ejemplo de la ranura anular.

Se pueden obtener ventajas sorprendentes en la regulación de la cantidad de colorante líquido acuoso, que se añade a la masa de moldeo, en especial mediante un circuito de regulación, en el que se mide el caudal másico, visto en sentido de flujo, antes o después de la primera bomba. El caudal másico se puede determinar preferentemente con un medido de caudal másico de Coriolis.

Una mejora adicional respecto a la precisión, con la que se puede controlar la cantidad de colorante líquido acuoso, se puede conseguir mediante una segunda bomba, con la que se alimenta el colorante líquido acuoso a la zona de succión de la primera bomba. A tal efecto se puede emplear, a modo de ejemplo, una bomba de membrana que se puede accionar preferentemente a través de aire a presión. Entre ambas bombas pueden estar previstos preferentemente uno o varios filtros, que retienen partículas de colorante gruesas. Se obtienen ventajas especiales mediante filtros cambiables, que garantizan un funcionamiento ininterrumpido durante un cambio de filtro.

Los dispositivos e instalaciones para el transporte y dosificación de las corrientes másicas, en especial la de masa de moldeo de material sintético fundida y la de colorante líquido, están configurados preferentemente de modo que se mantienen oscilaciones lo más reducidas posible de estas corrientes másicas. Preferentemente, las corrientes másicas divergen a lo sumo un 10 %, de modo especialmente preferente a lo sumo un 5 % de los valores medios.

A las masas de moldeo a elaborar se pueden añadir otros aditivos líquidos a través de una o varias dosificaciones de líquido separadas. En caso deseado se pueden disolver o suspender aditivos sólidos, o añadir a través de un dispositivo de dosificación de producto sólido adicional, que se encuentra preferentemente en la zona de alimentación o en una zona que sigue a la zona de alimentación. Para la adición de aditivos sólidos puede estar prevista una dosificación helicoidal aplicada lateralmente.

Una homogeneización opcional de la fusión se puede efectuar preferentemente mediante el empleo de bloques amasadores. En la zona de fusión y homogeneización se ajustan preferentemente perfiles de temperatura en el intervalo de 160 a 330°C, de modo especialmente preferente 190 a 285°C. En la zona de descarga, las temperaturas se sitúan preferentemente en la zona de 220 a 300°C. En la puesta en práctica del procedimiento según la invención, respecto al ajuste de las zonas de calefacción de la extrusora se emplea de modo especialmente preferente un perfil de temperaturas ascendente de la zona de alimentación hasta la herramienta. El perfil de temperatura empleado varía en este caso en dependencia del polímero empleado.

De este modo, las temperaturas de cilindro máximas en la zona de homogeneización de la extrusora se sitúan entre 220 y 285°C en el caso de metacrilato de polimetilo, y entre 250 y 330°C en el caso de metacrilimida polímera. Las temperaturas indicadas se refieren en este caso a temperaturas de cilindro, y se pueden medir por medio de un termoelemento, por ejemplo FeCuNi tipo L o tipo J, un termómetro PT 100 o un termómetro IR.

La extrusora puede comprender otros elementos de inserción para mejorar, a modo de ejemplo, una homogeneización tras la introducción del colorante líquido acuoso. Entre otros pueden estar previstos mezcladores estáticos o zonas de homogeneización tras el punto de alimentación. No obstante, las zonas extendidas conducen a un desecho elevado en un cambio de color.

Según un aspecto especial de la presente invención, visto en el sentido de flujo, tras el punto de alimentación para el colorante líquido acuoso, en la extrusora puede estar previsto un filtro de fusión que retiene impurezas. Sorprendentemente, tal filtro de fusión muestra la acción de un mezclador estático. La anchura de malla del elemento filtrante puede ascender, por ejemplo a 5 hasta 300 µm, preferentemente, por ejemplo, 10 a 150 µm.

Mediante el empleo de herramientas correspondientes, como por ejemplo toberas planas, toberas anulares o herramientas de perfil, es posible obtener directamente cuerpos moldeados con el procedimiento según la invención. De este modo se pueden obtener cuerpos moldeados, como por ejemplo láminas planas, placas, perfiles, u otros cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados se enfrían tras abandonar la herramienta de extrusión según procedimientos conocidos por el especialista. Es preferente la obtención de granulados. Los granulados obtenidos se pueden elaborar adicionalmente en agregados post-conectados para dar artículos de moldeo por inyección y productos de extrusión de diferente grosor.

Por medio de la figura 1 adjunta se explica más detalladamente una instalación especialmente preferente para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

La figura 1 es una representación esquemática de una instalación preferente, apropiada para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñido con colorantes líquidos acuosos, sin que se deba efectuar una limitación de este modo.

La instalación para el teñido de masas de moldeo de material sintético representada en la figura 1 comprende una extrusora 1, en la que se introduce, a través de un punto de alimentación 2, una composición de polímeros que contiene restos de monómeros de una polimerización realizada continuamente. Estos restos de monómeros se pueden extraer de la extrusora 1 a través de zonas de desgasificación EZ1, 3a, 3b y 3c. En la presente forma de ejecución, la composición que se encuentra en la extrusora se desgasifica a diferentes presiones, accionándose la zona de desgasificación 3c bajo vacío en el presente caso. Tras la zona de desgasificación 3c, la extrusora 1 presenta un punto de alimentación 4 para un colorante líquido acuoso. En la presente extrusora 1 está previsto un conducto de alimentación adicional 5, a través del cual se pueden alimentar, a modo de ejemplo, los aditivos

adicionales, como por ejemplo estabilizadores y/o agentes desmoldeantes, a la masa de moldeo. La fusión se extrae de la extrusora en el presente caso a través de un tubo de fusión 6 calentado, y se alimenta a un dispositivo de colada continua (no representado) a través de un cambiador de tamiz (no representado).

5 El punto de alimentación 4 en el cilindro de la extrusora está configurado en el presente caso en forma de un taladro desde abajo sin rosca. La válvula de inyección 7 se une a la extrusora con un bloque metálico atornillado sobre el cilindro, de modo que el extremo de tobera termina a nivel con la pared interna del cilindro. De este modo se puede conseguir una dosificación exenta de espacios muertos.

10 En el presente caso, la válvula de inyección 7 comprende una ranura anular, a través de la cual se puede introducir un colorante líquido acuoso en la extrusora 1. La anchura de la ranura anular se puede ajustar en la presente forma de ejecución. La válvula de inyección 7 está unida a un conducto de alimentación 8, a través del cual se alimenta el colorante líquido acuoso a la válvula de inyección 7. En el conducto de alimentación 8 está prevista una válvula de seguridad 9. En el presente caso, la presión del colorante líquido acuoso en el conducto de alimentación 8 se desarrolla a través de una primera bomba 10. En el presente caso, la cantidad de colorante líquido se puede controlar de manera precisa a través de una regulación. La regulación registra la corriente másica a través de un aparato de medida de caudal másico 13 (que puede estar incorporado en el conducto 8, como se representa, tanto 15 del lado de succión de la bomba 10, como también del lado de presión de la bomba 10, en el caso de diseño suficientemente resistente a presión), y regula el índice de revoluciones del motor de la bomba 11 de modo que se mantenga una cantidad de dosificación predeterminada. Además se registra la presión de dosificación del lado de presión de la bomba 10 por un sensor de presión 12b. En el caso de desviación de determinadas especificaciones de presión, se cierra la válvula de inyección 7, o se modifica el índice de revoluciones del motor de la bomba 11. Además, la presión previa se registra del lado de succión de la bomba 10 por un sensor de presión 12c. Éste reproduce la presión tras las unidades filtrantes 16a, o bien 16b. Si no se alcanza un valor predeterminado, la unidad filtrante empleada está cubierta. Entonces se debe cambiar a la otra unidad filtrante, y al unidad filtrante cubierta se debe substituir o limpiar. Además, la presente instalación presenta una segunda bomba 14, que transporta el colorante líquido acuoso de un depósito de reserva 15 a la zona de succión de la primera bomba 10. El depósito de reserva puede estar equipado de un mecanismo agitador, para evitar sedimentación. También se pueden emplear depósitos de reserva que se accionan alternadamente. En el presente caso, en la zona entre la segunda bomba 14 y el aparato de medida de caudal 13 están previstas las dos unidades filtrantes cambiables 16a y 16b.

30 Según un acondicionamiento preferente del procedimiento según la invención, el colorante líquido acuoso se introduce en la extrusora bajo presión. La presión con la que se alimenta el colorante líquido acuoso a la extrusora se puede situar preferentemente en el intervalo de 0,1 a 200 bar (sobrepresión), de modo especialmente preferente en el intervalo de 5 a 70 bar (sobrepresión), y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 10 a 50 bar (sobrepresión). La presión se puede medir en especial con un sensor de presión, que está previsto en el conducto de alimentación para el colorante líquido antes de la válvula de inyección 7 y tras la primera bomba.

35 Son de especial interés procedimientos en los que la diferencia entre la presión que domina en la extrusora en la zona del punto de alimentación de colorante líquido, y la presión con la que se introduce el colorante líquido, se sitúa en el intervalo de 0,1 a 100 bar, de modo especialmente preferente en el intervalo de 5 a 50 bar. La presión en la extrusora en la zona de punto de alimentación se puede medir con un sensor de presión previsto en este punto.

40 La presión en la extrusora en la zona del punto de alimentación se puede situar, a modo de ejemplo, en el intervalo de 200 mbar a 10 bar, preferentemente en el intervalo de 0,8 a 3 bar (absolutos).

La temperatura de la masa de moldeo en el punto de alimentación se sitúa preferentemente en el intervalo de 180 a 330°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 220 a 285°C. En este caso, la temperatura se calienta a la temperatura del cilindro de la extrusora, y se puede medir por medio de un termoelemento, por ejemplo FeCuNi tipo L o tipo J, un termómetro PT 100 o un termómetro IR.

45 Se pueden obtener ventajas sorprendentes en especial al presentar la temperatura y la presión, en el punto de alimentación, valores en los el agua en estado de equilibrio es gaseosa. Estos valores se refieren a la presión y a la temperatura en la extrusora. Mediante esta medida se puede conseguir en especial un funcionamiento sin interrupciones de la instalación durante un tiempo extremadamente largo.

50 Según la invención se obtiene una masa de moldeo teñida, colorándose una masa de moldeo de material sintético con un colorante líquido acuoso. La proporción ponderal de colorante líquido acuoso respecto a masa de moldeo de material sintético se puede situar en un amplio intervalo. La proporción ponderal de colorante líquido acuoso respecto a masa de moldeo de material sintético se puede situar preferentemente en el intervalo de 10 a 100 hasta 0,001 a 100, de modo especialmente preferente de 2 a 100 hasta 0,01 hasta 100. Esta proporción se refiere al peso de masa de moldeo de material sintético en la zona del punto de alimentación, pudiéndose derivar esta proporción de las corrientes de sustancia.

A continuación se debe explicar la presente invención por medio de ejemplos, sin que se deba efectuar una limitación de este modo.

Ejemplo 1

- 5 En una instalación según la figura 1 se alimentaron a una extrusora monohusillo, durante un intervalo de tiempo de 6 días, 216 t de una mezcla de polímeros que contenía 108 t de polímero de PMMA, así como monómero no transformado. Las tres primeras zonas de desgasificación se accionaron a presión atmosférica, la cuarta se accionó a una presión de 200 mbar (absoluta). Los monómeros obtenidos a partir de las zonas de desgasificación se condensaron y se emplearon para la obtención de metacrilato de polimetilo.
- 10 Como válvula de inyección se empleó una válvula de inyección con fuelle tipo 230 DN2, PN 400 de la firma Phoenix. La presión dentro de la extrusora en el punto de alimentación correspondía aproximadamente a la presión atmosférica, ascendiendo la temperatura aproximadamente a 260°C. En el punto de alimentación se hicieron pasar 750 kg por hora de masa de moldeo. En el punto de alimentación se alimentaron 535 g por hora de colorante líquido acuoso con una presión de 20 bar. Como colorante líquido acuoso se empleó una composición que contenía un 20 % en peso de poliácrlato como agente dispersante (de venta en Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial EFKA[®] 4550), un 39,33 % en peso de agua completamente desalinizada, un 0,6 % en peso de antiespumante (de
- 15 venta en BYK Additives and Instruments bajo el nombre comercial Byk[®] 024; antiespumante a base de polisiloxanos), un 31,74 % en peso de Thermoplastrot[®] 454 y un 8,26 % en peso de Macrolexgelb[®] G y un 0,07 % en peso de agente antimanchas (Ebotec[®] MT 15).
- 20 El control de la alimentación se efectuó con la disposición representada en la figura 1, empleándose una bomba de alta presión de venta en la firma Lewa bajo la denominación FCMk 1(bomba 10), y una bomba de membrana accionada con aire a presión de venta en la firma Almatic bajo la denominación Typ A 8 UTT (bomba 14). La anchura de malla del filtro ascendía a 50 µm. Como sensores de presión se emplearon IS10, que son adquiribles en la firma Wika. El flujo en el conducto 8 se determinó con un medidor de caudal de Coriolis, que es de venta en la firma Endress + Hauser bajo la denominación Promass 83F.
- 25 La instalación se pudo accionar sin interrupción durante un intervalo de tiempo de 6 días, sin que se presentaran averías. La masa de moldeo teñida mostraba una excelente distribución de color, que permanecía dentro de especificaciones de color muy limitadas.
- Para la descripción de color se empleó el sistema de referencia colorimétrico (DIN 5033, parte 3) con coordenadas x, y, y transmisión lumínica, efectuándose la determinación de estos valores según DIN 5033, parte 4 y 7.
- 30 Especificaciones habituales de la masa de moldeo teñida prevén una coordenada X en el intervalo de 0,6722 a 0,6764, una coordenada Y en el intervalo de 0,3228 a 0,3265, y una transmisión en el intervalo de un 25,2 a un 27,2 %.
- A lo largo del tiempo de producción total se tomaron aproximadamente 110 muestras a intervalos de tiempo constantes. El valor máximo de la coordenada X ascendía aproximadamente a 0,6750, el valor mínimo ascendía
- 35 aproximadamente a 0,6732. El valor máximo de la coordenada Y ascendía aproximadamente a 0,3254, el valor mínimo ascendía a aproximadamente a 0,3238. El valor máximo de transmisión ascendía aproximadamente a un 26,5 %, el valor mínimo ascendía aproximadamente a un 25,6 %.
- Los valores representados muestran que la especificación prevista no solo se pudo realizar debidamente. Más bien se pudo cumplir una especificación sensiblemente más limitada. Por consiguiente, mediante el presente
- 40 procedimiento se pueden cumplir especificaciones de color muy rígidas, que apenas se pueden conseguir mediante procedimientos convencionales.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de masas de moldeo de material sintético teñidas con colorantes líquidos acuosos, añadiéndose un colorante líquido acuoso a una masa de moldeo de material sintético fundida en una extrusora (1) con una o varias zonas de desgasificación (EZ1, 3a, 3b, 3c) tras una zona de desgasificación, mezclándose la masa de moldeo de material sintético con el colorante líquido acuoso, si la extrusora presenta varias zonas de desgasificación, tras la última zona de desgasificación.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la masa de moldeo de material sintético presenta poli(met)acrilatos.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el colorante líquido acuoso comprende un 0,5 % en peso a un 50 % en peso de agente de coloración.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el colorante líquido acuoso comprende entre un 5 % en peso y un 50 % en peso de agente dispersante, referido al peso total de colorante líquido acuoso.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en el colorante líquido acuoso se emplea como agente dispersante un poliacrilato con grupos hidrófilos o iónicos.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de % en peso de agua respecto a agente dispersante se sitúa en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 2.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el colorante líquido acuoso se introduce bajo presión en la masa de moldeo de material sintético fundida.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la presión con la que se introduce el colorante líquido acuoso se sitúa en el intervalo de 0,1 a 200 bar (sobrepresión).
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la diferencia entre la presión que domina en la extrusora (1) en la zona de introducción del colorante líquido acuoso y la presión con la que se introduce el colorante líquido acuoso se sitúa en el intervalo de 0,1 a 100 bar.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura de la masa de moldeo en el punto de alimentación (4) se sitúa en el intervalo de 180 a 330°C.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura y la presión en el punto de alimentación (4) presentan valores en los que el agua en estado de equilibrio es gaseosa.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción ponderal de colorante líquido acuoso respecto a masa de moldeo se sitúa en el intervalo de 1 : 10 a 0,0001 : 10.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la masa de moldeo se obtiene o se elabora a través de un procedimiento de polimerización continua en una extrusora.

Figura 1

