

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 218**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 25/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2014 PCT/EP2014/069473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2014 E 14765930 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 3046959**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas de color negro intenso con brillo elevado y su producción**

30 Prioridad:

**16.09.2013 EP 13184569**

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

**11.10.2017**

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)  
Mainzer Landstrasse 50  
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**BÖCKMANN, PHILIPP;  
MOSBACH, NORBERT y  
JAHNKE,EIKE**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 637 218 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

Masas de moldeo termoplásticas de color negro intenso con brillo elevado y su producción

- 5 La invención se refiere a la producción y al uso de masas de moldeo poliméricas coloreadas de color negro intenso. Mediante el uso de varios componentes puede conseguirse un brillo profundo óptimo en el caso de composiciones termoplásticas transparentes que son amorfas y semicristalinas.
- 10 La coloración de distintos termoplastos se describe en el estado de la técnica, aunque la producción de masas de moldeo de color negro intenso ha resultado problemática hasta la fecha. Por el documento EP-A 1685192 se conoce una composición de polímeros que se usa para marcaciones con láser y que contiene un látex de caucho así como un pigmento negro y un colorante. Por los documentos US 2005/0014863 y US 7077898 se conocen composiciones de polímeros con contenido en pigmento, que contienen “negro de carbón” y otro pigmento descrito mediante otra fórmula general.
- 15 El documento US 2008/306204 A1 describe masas de moldeo termoplásticas negras que contienen de 20 a 80 partes en peso de poliariléneter y de 20 a 80 partes en peso de polímero de estireno como, entre otros, mezclas de polímeros de 39,3 partes en peso de PPE, 25 partes en peso de HIPS, 35,3 partes en peso de homopoliestireno, de 1,5 a 3,0 partes en peso de un pigmento de negro de humo y 1 parte en peso de dos colorantes solubles en la masa de moldeo.
- 20 El documento DE 44 11 067 A1 desvela una masa de moldeo de polímeros oscura que contiene del 99,9 al 50 % en peso de una matriz de polímeros y del 0,1 al 3 % en peso de una combinación de agentes colorantes a partir de colorantes/pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos del mismo color y negro. Como polímeros están contenidos en la masa de moldeo preferentemente poliamidas, poliésteres, policarbonatos o polimetacrilatos.
- 25 Los tonos negros se crean en masas de moldeo a menudo mediante el uso de pigmento de negro de humo (“pigment black” en inglés). Se proponen cantidades de negro de humo entre el 0,1 % y el 5 % para colorear polímeros en negro, aunque no puede conseguirse un negro intenso. Los polímeros coloreados mediante este método muestran solo una impresión de color normalmente negra con valores  $L^*$  de 3,0 a 10,0 (medido según la norma DIN 5033, método de medición para la medición del color (por ejemplo, 2009); difuso/8 grados, brillo exclusivo), a un bajo nivel de brillo de menos de 97 a 20/60/85 grados de ángulo de medición.
- 30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar masas de moldeo termoplásticas que presenten, por un lado, un color negro intenso, que posibilite también a piezas de moldeo finas provocar una impresión de color negra. Por otro lado, estas masas de moldeo deben conducir también a un brillo elevado en las piezas de moldeo, conservándose este brillo también después de exposición a la intemperie (entre otros, calor, humedad).
- 35 Como polímeros de base pueden usarse distintos copolímeros termoplásticos como componente A de la composición (masa de moldeo). Estos polímeros son preferentemente transparentes y pueden ser a este respecto tanto amorfos (tales como polímeros de estireno [por ejemplo SAN], poliestireno (PS), polimetacrilatos de metilo [PMMA], polimetacrilatos de alquilo, policarbonatos, carbonatos de poliéster) como semicristalinos (polipropileno transparente, PP).
- 40 De acuerdo con la invención pueden crearse distintas coloraciones, que presentan un grado de negro muy elevado (“negro intenso”) o un valor  $L^*$  muy bajo según la norma DIN 5033. Con negro intenso se describen en este caso composiciones que presentan un valor  $L^*$  según la norma DIN 5033 de 0,4 a 2. A menudo pueden presentar las masas de moldeo incluso un valor  $L^*$  de 0,4 a 1, en particular de 0,4 a 0,9.
- 45 Por polímeros transparentes se entienden aquellos que en caso de un espesor de capa de 2 mm según la norma DIN 14782 (Normas Técnicas de la Construcción) muestran un valor de turbidez máximo del 25 %.
- 50 El valor de brillo importante para las aplicaciones prácticas de los productos fabricados a partir de las masas de moldeo termoplásticas puede determinarse, por ejemplo, a través del valor de brillo, medido según DIN 67530 (Normas de Reflectómetros, 1982). También una muy buena capacidad de mecanizado de las masas de moldeo de acuerdo con la invención en el moldeo por inyección es importante para la práctica. Por tanto, las masas de moldeo deben tener buenas propiedades de fluidez durante la inyección, una estabilidad alta durante el enfriamiento y desmoldeo, así como una buena resistencia en incidencia de factores ambientales.
- 55 En el estado de la técnica no se conocía tampoco ningún procedimiento para producir masas de moldeo de color negro intenso con brillo elevado y una buena capacidad de mecanizado. Las piezas de moldeo producidas a partir de ello también deben ser resistentes a la intemperie, es decir, que tras someter de manera prolongada a radiación UV, humedad y alta temperatura tampoco pierdan el brillo ni el color negro intenso.
- 60 La presente invención se refiere, por tanto, a masas de moldeo termoplásticas negras con brillo elevado, que contienen (o compuestas por):
- 65

## ES 2 637 218 T3

- a) del 90 al 99,5 % en peso de uno o más copolímeros de estireno como componente A1,
- b) del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo como componente B,
- 5 c) del 0,1 al 1,5 % en peso de al menos dos colorantes solubles en la masa de moldeo como componente C,
- d) del 0 al 5 % en peso de uno o varios aditivos, que son distintos de los componentes B y C, como componente D,
- 10 teniendo las masas de moldeo termoplásticas una impresión de color negro intenso con valores  $L^*$  de 0,5 a 2,0 (según la norma DIN 5033) y un brillo elevado de más de 98 (según la norma DIN 67530), y estando referidos los porcentajes en peso en cada caso al peso total de los componentes A a D y ascendiendo juntos al 100 por ciento en peso.
- 15 La invención se refiere en particular a masas de moldeo termoplásticas de color negro intenso con brillo elevado que contienen (o compuestas por):
- del 90 al 99,5 % en peso de uno o más copolímeros de estireno como componente A1,
- 20 del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo como componente B,
- del 0,1 al 1,5 % en peso de al menos dos colorantes solubles en la masa de moldeo como componente C,
- del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso de uno o varios aditivos, que son distintos de los componentes B y C, como componente D,
- 25 teniendo las masas de moldeo termoplásticas una impresión de color negro intenso con valores  $L^*$  de 0,5 a 2,0 (según la norma DIN 5033) y un brillo elevado de más de 98 (según la norma DIN 67530), y estando referidos los porcentajes en peso en cada caso al peso total de los componentes A a D y ascendiendo juntos al 100 por ciento en peso.
- 30 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que el componente C comprende al menos tres colorantes diferentes, que cubren zonas de color complementarias.
- Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que la masa de moldeo contiene como componente B del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo, que presenta un tamaño de partícula primario medio en el intervalo de 5 a 100 nm, preferentemente de 7 a 60 nm.
- 35 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que como componente A se usa un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno, fenilmaleinimida, anhídrido maleico, metacrilato de metilo o sus mezclas. En particular, A1 es un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metil-estireno, tal como SAN o AMSAN.
- 40 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que el componente C comprende al menos tres colorantes diferentes, que cubren zonas de color complementarias. Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que la masa de moldeo contiene como componente B del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo, que presenta un tamaño de partícula primario medio en el intervalo de 5 a 100 nm, preferentemente de 7 a 60 nm.
- 45 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que como componente A se usa un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y la proporción de peso de acrilnitrilo referida al componente A asciende a del 19 al 39 % en peso.
- 50 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que como componente A se usa un copolímero de estireno/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno/acrilnitrilo.
- Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que como componente A se usa un copolímero de estireno transparente/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno transparente/acrilnitrilo con un índice volumétrico de fusión (MVR, 220/3.8) de 4 a 22  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ .
- 55 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que como componente A se usa un copolímero de estireno/metacrilato de metilo, situándose la proporción de peso de MMA, referida al componente A, en del 19 al 31 % en peso.
- 60 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que la proporción de peso de B asciende a del 0,05 al 3 % en peso.
- 65 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que la proporción de peso de C asciende a del 0,5 al 1,2 % en peso.

Son objeto de la invención masas de moldeo termoplásticas que presentan una impresión de color en negro intenso con valores  $L^*$  de 0,5 a 2,0.

5 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas en las que los componentes B a C se usan en una relación de peso de 3:1 a 1:15.

10 La invención se refiere también al uso de las masas de moldeo termoplásticas mencionadas para la producción de piezas de moldeo con superficie de color negro intenso y brillo elevado para el uso en vehículos de motor, aparatos domésticos, aparatos electrónicos, molduras de adorno y revestimientos exteriores. Es también objeto de la invención el uso de las masas de moldeo termoplásticas en la zona exterior de vehículos de motor, tal como por ejemplo cubiertas de columnas A, B, C o D, alerones, marcos de ventana, listones de cubrición, capós y placas de cubierta o como parte de la calandra, del revestimiento de antena, del retrovisor lateral o de los faros delanteros y traseros.

15 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica, como se describió anteriormente, en la que se mezclan entre sí los componentes A, B y C, así como dado el caso D, por ejemplo mediante el efecto térmico en la extrusora.

20 En una forma de realización de la invención se usa para las masas de moldeo termoplásticas como componente A1 un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno, fenilmaleinimida, anhídrido maleico, metacrilato de metilo o sus mezclas. En particular, A1 es un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metil-estireno. A este respecto, la proporción de peso de acrilnitrilo en el copolímero, referida al componente A1, asciende muchas veces a del 19 al 39 % en peso.

25 Se prefiere una masa de moldeo termoplástica, usándose como componente A1 un copolímero de estireno/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno/acrilnitrilo. Como componente A se usa a menudo un copolímero de estireno transparente/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno transparente/acrilnitrilo con un índice volumétrico de fusión (MVR, 220/10) de 4 a 22  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ . La determinación del valor MVR puede efectuarse en el reómetro capilar según la norma ISO 1133. Como ejemplo puede mencionarse el producto de SAN Luran® de Styrolution (Fráncfort del Meno) (véase Luran® HH-120; AMSAN para moldeo por inyección).

30

Son objeto también masas de moldeo termoplásticas, usándose como componente A1 un copolímero de estireno/metacrilato de metilo, situándose la proporción de peso de MMA en el copolímero, referida al componente A1, en del 19 al 31 % en peso.

35

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen como componente B al menos un pigmento de negro de humo. La masa de moldeo contiene a este respecto preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, referido a toda la composición, de un pigmento de negro de humo.

40 Este pigmento de negro de humo tiene preferentemente un tamaño de partícula primario medio en el intervalo de 5 a 100 nm, preferentemente de 7 a 60 nm. Los componentes de negro de humo típicos para el uso de acuerdo con la invención tienen un contenido de carbono de más de 95 % en peso y una superficie específica de más de 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

45 Son productos comerciales típicos, por ejemplo, Printex 60, o Printex 90 (Orion Engineered Carbons GmbH).

Son objeto de la invención también las masas de moldeo termoplásticas mencionadas anteriormente, ascendiendo la proporción de peso de componente B a del 0,05 al 3 % en peso, muchas veces a del 0,1 al 2 % en peso, referido a toda la composición.

50 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen además un componente C, ascendiendo la proporción de peso de componente C a del 0,1 al 1,5 % en peso, preferentemente a del 0,5 al 1,2 % en peso. El componente C contiene a este respecto dos o varios colorantes que son solubles en la masa de moldeo. Las masas de moldeo termoplásticas contienen preferentemente como componente C al menos tres colorantes diferentes, a menudo tres o cuatro, que cubren zonas de color complementarias.

55 El tipo de estos dos, tres o cuatro colorantes, que muchas veces cubren zonas de color complementarias, se selecciona a menudo de modo que en la combinación se genera un negro. Los colorantes de este tipo se conocen para los especialistas en color (coloristas) expertos. Por ejemplo, la combinación de un colorante rojo y un colorante verde complementario puede dar ya un negro. Así, puede usarse, por ejemplo, el colorante conocido Solvent Red 135 en combinación con el colorante conocido Solvent Green 28 para conseguir una coloración negra.

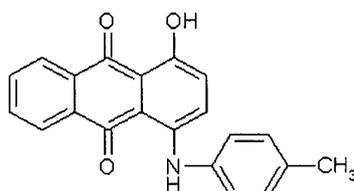
60

De acuerdo con la invención puede usarse también la combinación de un colorante azul con un colorante amarillo complementario para generar un negro. Un ejemplo sería la combinación de Solvent Blue 97 con Dispers Yellow 54, conociéndose los dos en sí.

65 Se prefieren combinaciones de más de dos colorantes (como componente C). Para ello pueden difuminarse (o

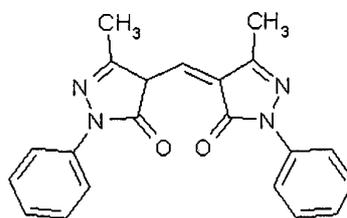
evitarse) tonos de color indeseados de los colores de negro en la dirección deseada. Un ejemplo para el componente C es la combinación de Solvent Red 135 con Solvent Green 28 con Disperse Yellow 201.

5 Una combinación especialmente eficaz de acuerdo con la invención para el componente C es la combinación del colorante azul Solvent Violet 13 con el colorante amarillo Solvent Yellow 93 y el componente violeta Solvent Violet 59. A continuación se muestran estos colorantes de antraquinona o de pirazol con la respectiva estructura.

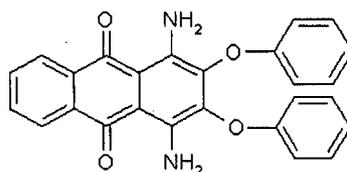


Solvent Violet 13

10



Solvent Yellow 93



Solvent Violet 59

15 Son objeto de la invención también masas de moldeo termoplásticas presentando una impresión de color negra intensa con valores  $L^*$  de 0,4 a 2,0 muchas veces de 0,4 a 1,0. Son objeto de la invención también masas de moldeo con un efecto de movimiento alternativo bajo o con ningún efecto de movimiento alternativo. Los efectos de movimiento alternativo, también denominado goniocromatismo, pueden evitarse mediante una profundidad de infiltración lo más pequeña posible; cuanto menor es la profundidad de infiltración, menor es el efecto de movimiento alternativo. La profundidad de infiltración puede calcularse mediante la teoría Kubelka-Munk en caso de formulación de color definida (Paul Kubelka, Franz Munk: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. En: Zeitschrift für technische Physik. 12, 1931, págs. 593-601).

20

25 En las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se usan los componentes B a C muchas veces en una relación de peso de 2:1 a 1:20, en particular de 1:1 a 1. 15.

30 Es objeto de la invención también la preparación de las masas de moldeo de color negro intenso mediante la mezcla de los componentes (por ejemplo, en dispositivos de mezcla tales como extrusoras) así como el uso de las masas de moldeo termoplásticas para la producción de piezas de moldeo con superficie de color negro intenso y brillo elevado para el uso en vehículos de motor, aparatos domésticos, aparatos electrónicos, molduras de adorno y revestimientos exteriores. La invención también se refiere al uso de las masas de moldeo termoplásticas en la zona exterior de vehículos de motor. Se usan, por ejemplo, para cubiertas de columnas A, B, C o D, alerones, marcos de ventana, listones de cubrición, capós y placas de cubierta o como parte de la calandra, del revestimiento de antena, del retrovisor lateral o de los faros delanteros y traseros.

35 Para el componente A

40 Como componente de polímero A son adecuados de acuerdo con la invención en principio todos los polímeros termoplásticos transparentes conocidos para el experto en la materia y descritos en la literatura, tales como por ejemplo como componente A1:

copolímeros de estireno-acrilnitrilo, copolímeros de  $\alpha$ -metilestireno-acrilnitrilo, terpolímeros de estireno- $\alpha$ -metilestireno-acrilnitrilo, copolímeros de N-fenilmaleinimida-estireno, terpolímeros de N-fenilmaleinimida-estireno-

acrilnitrilo, copolímeros de anhídrido maleico-estireno, terpolímeros de anhídrido maleico-estireno-acrilnitrilo y copolímeros de estireno-metacrilato de metilo.

5 Como componente A2 se considera en particular metacrilato de polimetilo (PMMA) habitual. Como componente A3 son adecuados en particular policarbonatos (PC) transparentes, habituales, y poliester-carbonatos.

10 Pueden usarse de acuerdo con una forma de realización especial también mezclas a partir de los componentes A1 y/o A2 y/o A3. En este caso asciende la cantidad total de A1, A2 y A3 entonces a del 90 al 99,5 % en peso de la composición termoplástica. Son ejemplos típicos A1 más A2 o A1 más A3. También es adecuado en principio poliestireno como componente A.

15 Los polímeros A1 preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 85 % en peso, en particular del 65 al 81 % en peso, de estireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 39 % en peso, en particular del 19 al 35 % en peso, de acrilnitrilo 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, estando referidos los % en peso en cada caso al peso del componente A1 y ascendiendo juntos al 100 % en peso. El índice de viscosidad asciende a menudo a 55-85 ml/g (VZ; medido en solución de tolueno al 0,5 % a 20 °C). La masa molar (Mw) está a menudo en el intervalo de 110.000 a 190.000 g/mol. Puede determinarse según métodos habituales para copolímeros de SAN.

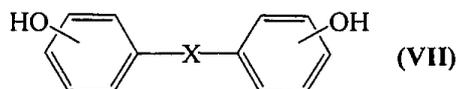
20 Además, los polímeros A1 preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 61 al 81 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso, de  $\alpha$ -metilestireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 19 al 39 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso, de acrilnitrilo 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, estando referidos los % en peso en cada caso al peso total del componente A1 y ascendiendo juntos al 100 % en peso. Índice de viscosidad: 45-70 ml/g (VZ; medido en solución de tolueno al 0,5 % a 20 °C).

30 Además, los polímeros A1 preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, en particular del 65 al 78 % en peso, de N-fenilmaleinimida y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 19 al 39 % en peso, en particular del 22 al 35 % en peso, de estireno o acrilnitrilo 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, estando referidos los % en peso en cada caso al peso y ascendiendo juntos al 100 % en peso.

35 Además, los polímeros A1 preferentes están estructurados a partir del 50 al 90 % en peso, preferentemente del 60 al 85 % en peso, en particular del 70 al 85 % en peso, de estireno y del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 40 % en peso, en particular del 15 al 30 % en peso, de metacrilato de metilo 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, estando referidos los % en peso en cada caso al peso total del componente A1 y ascendiendo juntos al 100 % en peso. Índice de viscosidad: 50-70 ml/g (VZ; medido en solución de tolueno al 0,5 % a 20 °C).

40 Los polímeros A2 preferentes son metacrilatos de polimetilo transparentes, así como metacrilatos de polimetilo débilmente reticulados, que contienen del 5 al 20 % en peso de unidades de acrilato con contenido en grupos hidroxilo y/o epoxi. Son adecuados también los correspondientes acrilatos de etilo y acrilatos de butilo.

45 Como componente A3 se usa en las masas de moldeo de acuerdo con la invención un policarbonato libre de halógeno. Son policarbonatos libres de halógeno adecuados, por ejemplo, aquellos a base de difenoles de fórmula general (VII):



50 en la que X puede significar un enlace sencillo, un alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, un alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>, un grupo cicloalquilideno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, así como -S- o -SO<sub>2</sub>-.

55 Los difenoles preferentes de fórmula (VII) son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Son especialmente preferentes 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

60 Tanto homopolicarbonatos como co-policarbonatos son adecuados como componente A3, se prefieren, además del bisfenol A-homopolicarbonato, los copolicarbonatos de bisfenol A. Los policarbonatos adecuados pueden estar estructurados de manera lineal aunque también pueden estar ramificados de manera conocida, y en concreto preferentemente mediante la incorporación de 0,05 a 2 % en mol, referido a la suma de los difenoles usados, de al menos un compuesto trifuncional, por ejemplo aquél con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Han resultado ser especialmente adecuados policarbonatos que presentan las viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  de 1,1 a

1,5, en particular de 1,2 a 1,4. Esto se corresponde con pesos moleculares medios Mw (valor medio de peso) de 10.000 a 200.000, preferentemente de 15.000 a 80.000, o índices de viscosidad de 20 a 100 ml/g, en particular de 40 a 80 ml/g, medido según la norma DIN 53727 en una solución al 0,5 % en peso de cloruro de metileno a 23 °C. Policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están estructurados a partir de difenoles libres de halógeno, interruptores de cadena libres de halógeno y dado el caso ramificadores libres de halógeno, no pudiendo verse en el sentido de la invención el contenido en muy pequeñas cantidades de ppm (por ejemplo, 5 ppm) de cloro saponificable, resultante por ejemplo de la producción de los policarbonatos con fosgeno según el procedimiento de frontera entre fases, como que contiene halógeno. Los policarbonatos de este tipo con contenidos de ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención.

Los polímeros A transparentes pueden producirse según métodos conocidos. Pueden producirse, por ejemplo, mediante polimerización radical, mediante polimerización por emulsión, suspensión, disolución o de masa. Así pueden producirse los polímeros, por ejemplo, muy generalmente según un procedimiento de polimerización por disolución, como se describe a modo de ejemplo en el *Kunststoff-Handbuch*, Hrsg. Vieweg-Daumiller, tomo V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1969, página 124.

La producción de las masas de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes A, B y C, así como dado el caso D puede efectuarse de cualquier manera según todos los métodos conocidos. Preferentemente se efectúa, no obstante, la mezcla de los componentes A, B y C así como dado el caso D mediante mezcla por fusión, por ejemplo extrusión conjunta (extrusora de doble husillo ZSK 30 de la empresa Werner & Pfleiderer), amasadura o rodadura de los componentes, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 160 a 300 °C, preferentemente de 180 a 280 °C.

Para el componente B

Copolímeros termoplásticos transparentes, tales como por ejemplo SAN, AM-SAN y sus mezclas, pueden colorearse en color negro intenso de manera duradera mediante una combinación de colorantes (componente C) y pocas cantidades de negro de humo (componente B).

Es preferente para materiales transparentes el intervalo de concentración del 0,01 al 5 % en peso, en particular entre el 0,05 y el 3 % en peso de pigmento de negro de humo. Pueden usarse en particular negros de humo con tamaños de partícula entre 5 nm y 100 nm. Se prefieren, no obstante, tamaños de partícula primarios de 7 a 60 nm, en particular de 7 a 40 nm. Muchas veces se usa el pigmento habitual Black 7. Incluso con del 0,01 al 0,4 % en peso de componente B pueden obtenerse masas de moldeo de color negro intenso.

Las profundidades de infiltración de las combinaciones color-polímero con componente B se sitúan en los intervalos de concentración mencionados anteriormente muchas veces en el intervalo de menos de 40 µm. Como profundidad de infiltración se define aquella profundidad por debajo de la superficie en el que la luz que penetra cae a una intensidad de aproximadamente 1/e, que corresponde a aproximadamente el 37 %. La profundidad de infiltración puede calcularse mediante la fórmula Kubelka-Munk en caso de formulación de color definida.

Para el componente C

La cantidad de los colorantes usados en total se sitúa habitualmente en del 0,1 al 1,5 % en peso, aunque también en algunos casos puede ascender en total, asimismo, a del 0,5 al 3,5 % en peso. También cantidades más pequeñas, a partir del 0,05 % del colorante individual, pueden dar como resultado, en caso de materiales altamente transparentes y bajos espesores de capa, por ejemplo, más de 2 mm, ya coloraciones de color negro intenso.

Las masas de moldeo termoplásticas coloreadas mediante este método muestran una impresión de color de un color muy negro intenso con valores L\* de 0,5 a 2,0, medido según la norma DIN 5033. Para el método de medición: difuso/8 grados, brillo exclusivo - en caso de un nivel de brillo muy elevado de más de 98 a 20/60/85 de ángulo de medición.

De acuerdo con la invención pueden evitarse los denominados efectos de movimiento alternativo (también denominados goniocromatismo) en las masas de moldeo, que causan en piezas de moldeo por inyección diferencias en el color y la luminosidad en caso de diferentes ángulos de observación.

Las profundidades de infiltración de las combinaciones color-polímero con componente C se sitúan en los intervalos de concentración mencionados anteriormente muchas veces en el intervalo de 150 µm y superior.

Componentes de sustancias adicionales D:

además de los componentes A, B y C, las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener una o varias sustancias adicionales o aditivos distintos de los componentes A, B y C, que son típicos y corrientes para mezclas de plásticos. Las composiciones contienen componente D del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al

5 % en peso.

Como sustancias adicionales o aditivos de este tipo se mencionan, por ejemplo: agentes antiestáticos, antioxidantes, estabilizadores para mejorar la termoestabilidad, para aumentar la estabilidad a la luz, para elevar la resistencia a la hidrólisis y la resistencia química, agentes contra la descomposición térmica y en particular lubricantes/deslizantes, que son convenientes para la producción de cuerpos de moldeo o piezas de moldeo.

La dosificación de estas otras sustancias adicionales puede efectuarse en cada estadio del proceso de producción, preferentemente, no obstante, en un momento temprano, para aprovechar de manera temprana los efectos de estabilización (u otros efectos especiales) de la sustancia adicional. Los estabilizadores térmicos o inhibidores de oxidación son habitualmente haluros metálicos (cloruros, bromuros, yoduros), que se apartan de metales del grupo I de la tabla periódica de los elementos (tal como Li, Na, K, Cu).

Son estabilizadores adecuados como componente D los fenoles impedidos, aunque también "vitamina E" o compuestos estructurados de manera análoga. También son adecuadas benzofenonas, resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y otros compuestos. Estos se usan habitualmente en cantidades del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 al 2 % en peso (referido al peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

Son deslizantes y agentes de desmoldeo ácidos esteáricos, alcohol estearílico, ésteres del ácido esteárico o ácidos grasos en general mayores, sus derivados y correspondientes mezclas de ácido graso con de 12 a 30 átomos de carbono. Las cantidades de estos aditivos se sitúa, siempre y cuando estén presentes, en el intervalo del 0,05 al 1 % en peso (referido al peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

También aceites de silicona, isobutileno oligomérico o sustancias similares pueden considerarse como sustancias adicionales, que tienen cantidades habituales, siempre y cuando estén presentes, del 0,05 al 5 % en peso (referido al peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención). Pigmentos, colorantes, blanqueador del color, como azul ultramar, ftalocianinas, dióxido de titanio, sulfuro de cadmio, derivados de los ácidos perilentetracarboxílico pueden usarse también en principio. Estos necesitan, no obstante, un ajuste con componente C y no se usan por norma general.

Los coadyuvantes de elaboración y estabilizadores, lubricantes y agentes antiestáticos se usan habitualmente en cantidades del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0,01 al 2 % en peso (referido al peso total de las masas de moldeo de acuerdo con la invención).

La producción de las masas de moldeo de acuerdo con la invención a partir de los componentes puede efectuarse de cualquier manera según todos los métodos conocidos. Preferentemente se efectúa, no obstante, la mezcla de los componentes mediante mezcla por fusión, por ejemplo extrusión conjunta, amasadura o rodadura de los componentes, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 160 a 400 °C, preferentemente de 180 a 280 °C, habiendo sido aislados parcial o totalmente los componentes, en una forma de realización preferente, anteriormente a partir de las mezclas de reacción obtenidas durante las respectivas etapas de producción.

Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden mecanizarse mediante moldeo por inyección o pueden mecanizarse, por ejemplo, hasta dar láminas o cuerpos de moldeo. Estas láminas, piezas de moldeo por inyección o cuerpos de moldeo son adecuados en particular para el uso en la zona exterior de automóviles, es decir, bajo influencia meteorológica.

La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos y las reivindicaciones de patente.

#### 50 **Ejemplo 1**

Se producen y examinan masas de moldeo termoplásticas de color negro intenso a base de copolímeros de SAN y de AM-SAN.

Al usar (una suma de) un 1,1 % en peso de componente C y añadir el componente B (Pigment Black 7) en una cantidad del 0,1 % en peso se dio como resultado una masa de moldeo termoplástica de color negro intenso (a base de SAN o AM-SAN (Luran<sup>®</sup> HH-120)). Las partes moldeadas por inyección producidas con ello muestran un bajo efecto de movimiento alternativo. La profundidad de infiltración calculada se sitúa en 60 µm. El componente de negro de humo B usado (Pigment Black) tenía un diámetro de partícula primario de aproximadamente 25 nm.

Los polímeros A transparentes usados (con una turbidez máxima del 25 % a 2 mm según la norma ISO 14782) se colorearon (como componente C) con una combinación de 2 o 3 colorantes (dyes), que son solubles en el polímero y en combinación generan un tono de color negro. Los colorantes se usaron en una cantidad total usada del 0,05 % al 3,5 %, preferentemente en cantidades totales del 0,2 % al 2,5 %, en particular en cantidades totales del 0,35 % al 1,6 %.

Durante la producción de las masas de moldeo se prueba como componente B una cantidad de negro de humo (Pigment Black 7) del 0,01 % al 3 %, preferentemente una cantidad del 0,02 % al 0,8 %, en particular del 0,03 % al 0,4 %. El Pigment Black debe presentar un diámetro de partícula primario de 5 a 30 nm.

- 5 Las masas de moldeo que pueden producirse mediante una mezcla sencilla de los componentes condujeron tras la extrusión y la producción de cuerpos de ensayo cuadráticos con 2 mm de espesor a una impresión de color de un color negro muy intenso y un brillo muy elevado. Las masas de moldeo pudieron mecanizarse también de manera sencilla desde el punto de vista de la técnica del moldeo por inyección y causaron un efecto de movimiento alternativo muy bajo. La profundidad de infiltración de las combinaciones de colorantes usadas se situó en el intervalo de 50 a 90 µm. Esta profundidad de infiltración baja condujo también a un efecto de movimiento alternativo bajo.

Las piezas moldeadas o piezas moldeadas por inyección producidas también tenían una resistencia a la intemperie elevada, por ejemplo a temperaturas de más de 30 °C.

15

Tabla 1

Polímero	Pigmentación	Luminosidad L* excl. Brillo	Valor de brillo 20 grados	Valoración	Efecto de movimiento alternativo
SAN	0,5 % de negro de humo	6,0	99	negro medio, brillo elevado	muy bajo
SAN	1,5 % de negro de humo	3,5	91	negro oscuro, poco brillo	muy bajo
SAN	0,5 % de colorantes	0,5	100	negro intenso oscuro, brillo muy elevado	¡¡muy alto!!
SAN	1,1 % de colorantes C, 0,1 % de negro de humo	1,1	100	negro intenso oscuro, brillo muy elevado	bajo
ABS para comparar	1,5 % de negro de humo	7,2	94	negro medio, poco brillo	alto

Como componente C se usó una combinación de los tres siguientes colorantes:

- 20 Solvent Violet 13  
Solvent Yellow 93 y  
Solvent Violet 59

en la relación de peso 7 : 2 : 1.

- 25 Otras coloraciones de SAN se probaron con las siguientes combinaciones del componente C, pudiendo usarse distintas relaciones de cantidad:

- 30 a) Solvent Blue 97  
Solvent Violet 59 y  
Solvent Red 135

- 35 b) Solvent Red 135  
Solvent Blue 97 y  
Solvent Violet 59

- c) Solvent Red 135 y  
Solvent Blue 97.

- 40 Además del SAN (Luran®, Styrolution) mencionado se colorearon de color negro intenso también Luran® HH-120; (AMSAN, Styrolution), Plexiglas® 8N (Evonik Industries) y Makrolon® (Bayer AG) usando la combinación de B y C.

## REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas de color negro con brillo elevado que contienen:
- 5 a. del 90 al 99,5 % en peso de uno o más copolímeros de estireno como componente A1,  
 b. del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo como componente B,  
 c. del 0,1 al 1,5 % en peso de al menos dos colorantes solubles en la masa de moldeo como componente C,  
 d. del 0 al 5 % en peso de uno o varios aditivos, que son distintos de los componentes B y C, como componente D,
- 10 teniendo las masas de moldeo termoplásticas una impresión de color negro intenso con valores  $L^*$  de 0,5 a 2,0 (según la norma DIN 5033) y un brillo elevado de más de 98 (según la norma DIN 67530), y estando referidos los porcentajes en peso en cada caso al peso total de los componentes A a D y ascendiendo juntos al 100 por ciento en peso.
- 15 2. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1, **caracterizadas por que** el componente C comprende al menos tres colorantes diferentes, que cubren zonas de color complementarias.
- 20 3. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas por que** la masa de moldeo contiene como componente B del 0,01 al 5 % en peso de un pigmento de negro de humo, que presenta un tamaño de partícula primario medio en el intervalo de 5 a 100 nm, preferentemente de 7 a 60 nm.
- 25 4. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** como componente A se usa un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno, fenilmaleinimida, anhídrido maleico, metacrilato de metilo o sus mezclas.
- 30 5. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** como componente A se usa un copolímero de acrilnitrilo, estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y la proporción de peso de acrilnitrilo referida al componente A asciende a del 19 al 39 % en peso.
- 35 6. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas por que** como componente A se usa un copolímero de estireno/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno/acrilnitrilo.
7. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas por que** como componente A se usa un copolímero de estireno transparente/acrilnitrilo o un copolímero de  $\alpha$ -metil-estireno transparente/acrilnitrilo con un índice volumétrico de fusión (MVR, 220/3.8) de 4 a 22  $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ .
- 40 8. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** como componente A se usa un copolímero de estireno/metacrilato de metilo, situándose la proporción de peso de MMA, referida al componente A, en del 19 al 31 % en peso.
- 45 9. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizadas por que** la proporción de peso de B asciende a del 0,05 al 3 % en peso.
- 50 10. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizadas por que** la proporción de peso de C asciende a del 0,5 al 1,2 % en peso.
11. Masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas por que** los componentes B a C se usan en una relación de peso de 3:1 a 1:15.
- 55 12. Uso de las masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de piezas de moldeo con superficie de color negro intenso y brillo elevado para el uso en vehículos de motor, aparatos domésticos, aparatos electrónicos, molduras de adorno y revestimientos exteriores.
- 60 13. Uso de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 12 en la zona exterior de vehículos de motor, tal como por ejemplo cubiertas de columnas A, B, C o D, alerones, marcos de ventana, listones de cubrición, capós y placas de cubierta o como parte de la calandra, del revestimiento de antena, del retrovisor lateral o de los faros delanteros y traseros.
14. Procedimiento para la producción de una masa de moldeo termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** se mezclan entre sí los componentes A, B y C, así como dado el caso D.