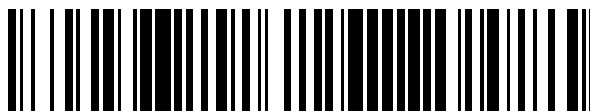


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 017**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2012 E 12151443 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2481776**

54 Título: **Uso de materiales de moldeo**

30 Prioridad:

28.01.2011 EP 11152464

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

29.05.2014

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Kennedyplatz 1

50569 Köln , DE

72 Inventor/es:

MARGRAF, GÜNTER y

JOACHIMI, DETLEV

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 464 017 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

Uso de materiales de moldeo

5 La presente invención se refiere al uso de materiales de moldeo, que contienen A) al menos una poliamida y/o copoliamida, B) al menos un copolímero que contiene al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, C) al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de reticulación, D) al menos un modificador de resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C) y opcionalmente también E) al menos otro aditivo que se diferencia de los componentes mencionados anteriormente, para la fabricación de
10 productos semiacabados o productos, elementos constructivos, piezas moldeadas o cuerpos moldeados que van a producirse con los mismos con estabilidad elevada frente a gases del cárter y/o sus constituyentes así como a un procedimiento para la mejora de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos en vehículos de motor, preferentemente en sus motores de combustión interna, con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter utilizándose para su fabricación aquellos materiales de moldeo.

15 Los materiales termoplásticos técnicos han sustituido en los últimos años cada vez más a las construcciones de metal tradicionales en el compartimento de motor de vehículos de motor. Además de la reducción de los pesos de elementos constructivos y ventajas en la fabricación (reducción de costes, integración de funciones, libertad de diseño debido al material y al procedimiento, superficies interiores más ligas, etc.) esto ha de atribuirse en particular a las excelentes propiedades de materiales tales como las altas temperaturas de uso continuo, alta capacidad de carga dinámica y estabilidad frente al envejecimiento térmico y productos químicos ("Rohrsysteme im Motorraum", Kunststoffe 11/2007, Carl Hanser Verlag, 126-128). Ha resultado problemática para muchos materiales termoplásticos técnicos la estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes, denominado en inglés *blowbygas* o *crankcase gas*. Una parte de los gases de escape que se producen durante el proceso de combustión
20 en el compartimento de motor de vehículos de motor se introducen en el cárter del cilindro y desde allí se recircula a través de un tubo flexible al motor para su combustión. Este denominado gas del cárter puede condensarse como condensado y dañar los materiales poliméricos utilizados en los sitios expuestos. En función de las condiciones de funcionamiento del motor varía la composición del condensado considerablemente. Se compone en su mayor parte de combustible, aceite de motor y una fase acuosa, ácida, en particular de ácido nítrico. Un dispositivo y un procedimiento para la limpieza de gas del cárter es objeto de la reivindicación EP 1 537 301 B1. Por el documento DE 101 27 819 A1 y por el documento DE 20 2007 003 094 U1 se conocen separadores de aceite o separadores previos de aceite para gas del cárter. El documento DE 10 2008 018 771 A1 describe un dispositivo de retorno de gas del cárter.

35 A diferencia del estado de la técnica citado que limpiaba, evacuaba o separaba el gas del cárter, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar productos, elementos constructivos, piezas moldeadas o cuerpos moldeados con estabilidad aumentada frente a gases del cárter y/o sus constituyentes.

40 Los productos, elementos constructivos, piezas moldeadas o cuerpos moldeados en el sentido de la presente invención se utilizan en vehículos de motor o en la industria automovilística y son preferentemente elementos constructivos que conducen el aire en vehículos de motor, que están en contacto con gases del cárter y/o sus constituyentes. En particular se prefieren conducciones de aire limpio, tubos de aire de carga, tubos de aspiración, tapas de válvula y ventilaciones del cárter.

45 Las conducciones de aire limpio conectan, en motores de combustión interna turbocargados, el filtro de aire con el turbocargador. En motores no turbocargados, las conducciones de aire limpio conectan el filtro de aire con los tubos de aspiración.

50 Por tubos de aire de carga se entiende en el sentido de la presente invención los tubos de unión entre turbocargadores e intercambiadores de calor / refrigeradores de aire de carga como entre intercambiador de calor y tubo de aspiración en motores de combustión interna.

55 Los tubos de aspiración son elementos constructivos instalados directamente en la culata de motores de combustión interna, que alimentan el aire aspirado o la mezcla de aire-combustible aspirada a los canales de entrada de cada uno de los cilindros.

60 La tapa de válvula, también denominada tapa de culata, es el cierre superior de un motor de combustión interna (vertical), preferentemente de un motor de combustión interna de cuatro tiempos. Protege los elementos de accionamiento superiores del accionamiento de válvula e impide la salida del aceite lubricante al medio ambiente, así como la entrada de aire en el motor.

65 La ventilación del cárter alimenta los gases del cárter, que han entrado desde la cámara de combustión de un motor de combustión interna a través de la zona entre el émbolo o segmentos del émbolo (hendiduras de juntas de segmentos del émbolo) y cilindro en la cámara del cigüeñal, al sistema de aspiración del motor.

Para la fabricación de conducciones de aire limpio y tubos de aire de carga se usan actualmente por ejemplo copoliamidas de bloque elastoméricas y elastómeros de poliéster termoplásticos ("Luffführung unter der Motorhaube", Kunststoffe 8/2001, Carl Hanser Verlag, 79-81).

5 Se descubrió ahora, sorprendentemente, que se puede disponer de productos, elementos constructivos, piezas moldeadas o cuerpos moldeados con estabilidad aumentada frente a gases del cárter y/o sus constituyentes, mediante el uso de materiales de moldeo, que contienen poliamidas y/o copoliamidas de viscosidad media, copolímeros de al menos una olefina, preferentemente de una α -olefina, con al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero mayor de 10 g / 10 min, preferentemente mayor de 150 g / 10 min y de manera especialmente preferente mayor de 300 g / 10 min, aceite vegetal epoxidado u otros aditivos di- o polifuncionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación, modificadores de la resistencia al impacto así como opcionalmente aditivos adicionales.

15 Es objetivo de la presente invención el uso de materiales de moldeo que contienen

A) de 40 a 98,98 partes en peso de al menos una poliamida y/o copoliamida,

20 B) de 1 a 10 partes en peso, preferentemente de 2 a 8 partes en peso, de manera especialmente preferente de 3 a 6 partes en peso de al menos un copolímero que contiene al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min, preferentemente mayor de 150 g / 10 min y de manera especialmente preferente mayor de 300 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg,

25 C) de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 6 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 partes en peso de al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de ramificación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, y

30 D) de 0,01 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 39 partes en peso, de manera especialmente preferente de 15 a 35 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C) para mejorar la estabilidad de productos, cuerpos moldeados, elementos constructivos, piezas moldeadas o productos semiacabados para vehículos de motor, preferentemente en sus motores de combustión interna, con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes.

35 En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden contener además de los componentes A), B), C) y D) también de 0,001 a 5 partes en peso de al menos otro aditivo E) que se diferencia de los componentes mencionados anteriormente.

40 De acuerdo con la invención, que contiene ha de interpretarse como que incluye y no como que se compone de. En una forma de realización especialmente preferida, los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se componen de los componentes A), B), C) y D) así como opcionalmente también E). De acuerdo con la invención preferentemente el copolímero en la etapa de procedimiento B) se compone de al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático.

45 Los productos, elementos constructivos, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que van a producirse por medio de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención son elementos constructivos que conducen el aire en vehículos de motor, en particular en sus motores de combustión interna, preferentemente conducciones de aire limpio, tubos de aire de carga, en particular tubería de alimentación de aire de carga como también tubería de retorno de aire de carga, tubos de aspiración, ventilaciones del cárter y ventilaciones de caja de cambios.

50 La estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes en el sentido de la presente invención significa que los productos, piezas moldeadas, elementos constructivos o cuerpos moldeados de acuerdo con la invención tras el contacto frente a los gases del cárter y/o sus constituyentes

55 a) muestran un aumento de peso inferior al 7,5 %, preferentemente inferior al 5 % como resultado de la absorción de medio de prueba,

60 b) no presentan daño superficial alguno (por ejemplo formación de fisuras y/o de burbujas con inclusión de medio de prueba) y

65 c) muestran sólo una pequeña variación de valores característicos mecánicos en comparación con el estado no cargado. Una pequeña variación en comparación con el estado no cargado en el sentido de la presente invención significa que

ES 2 464 017 T3

1. la disminución de la dureza Shore D después del almacenamiento en comparación con el estado no cargado asciende a menos del 10 %, preferentemente menos del 7,5 % y

5 2. la disminución de la resistencia a la tracción después del almacenamiento en comparación con el estado no cargado asciende a menos del 40 %, preferentemente menos del 25 %.

Constituyentes de gases del cárter en el sentido de la presente invención son combustibles, aceite de motor, aceite para engranajes, ácidos acuosos así como gases de combustión inorgánicos, en particular óxidos de nitrógeno.

10 Es objetivo de la solicitud además un procedimiento para la mejora de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos en vehículos de motor, preferentemente en sus motores de combustión interna, con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter, caracterizado por que para su fabricación se utilizan materiales de moldeo que contienen

15 A) de 40 a 98,98 partes en peso de al menos una poliamida y/o copoliamida,

20 B) del 1 al 10 % en peso, preferentemente de 2 a 8 partes en peso, de manera especialmente preferente de 3 a 6 partes en peso de al menos un copolímero que contiene al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min, preferentemente mayor de 150 g / 10 min y de manera especialmente preferente mayor de 300 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg,

25 C) de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 6 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 partes en peso de al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de ramificación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, y

30 D) de 0,01 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 39 partes en peso, de manera especialmente preferente de 15 a 35 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C).

35 Para la fabricación de las poliamidas que se utilizan como componente A) se conoce una pluralidad de modos de procedimiento, utilizándose en función del producto final deseado, diferentes unidades estructurales monoméricas, distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular deseado o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores pretendidos posteriormente.

40 Los procedimientos técnicamente relevantes para la fabricación de las poliamidas que van a utilizarse en los materiales de moldeo de acuerdo con la invención como componente A) discurren preferentemente a través de la policondensación en la masa fundida. De acuerdo con la invención se entiende por ello también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

45 De acuerdo con la invención son poliamidas preferidas poliamidas parcialmente cristalinas o amorfas, que pueden producirse a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes. Como eductos se tienen en cuenta preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, de manera especialmente preferente tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,9-nonandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los isómeros diaminodiclohexilmetano, diaminodiclohexilpropano, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaproico, o las lactamas correspondientes. Están incluidas copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

50 Se prefieren especialmente poliamida 6, poliamida 66 y caprolactama como copoliamidas que contienen comonómeros.

55 Además pueden estar contenidos porcentajes de materiales de moldeo de reciclados y / o reciclados de fibras.

60 Los materiales de moldeo que van a utilizarse para la fabricación de los elementos constructivos, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados de acuerdo con la invención contiene como resina de base preferentemente poliamidas y/o copoliamidas con una viscosidad relativa η rel de 2,3 a 4,0, de manera especialmente preferente de 2,7 a 3,5, midiéndose la viscosidad relativa en una disolución al 1 % en peso en meta-cresol a 25 °C.

65 Los materiales de moldeo que van a utilizarse para la fabricación der productos, elementos constructivos, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados de acuerdo con la invención contienen al menos un copolímero B) de al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol

alifático, siendo el MFI del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min, preferentemente mayor de 150 g /10 min y de manera especialmente preferente mayor de 300 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg. En una forma de realización preferida el copolímero B) se compone en menos de 4 partes en peso, de manera especialmente preferente menos de 1,5 partes en peso y de manera muy especialmente preferente en 0 partes en peso de unidades constructivas monoméricas, que contienen grupos funcionales reactivos adicionales seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas.

Con respecto al MFI, su definición y su determinación se remite a B. Carlowitz, Tabellarische Übersicht über die Prüfung von Kunststoffen, 6ª edición, Giesel Verlag für Publizität, 1992. Por lo tanto, el MFI es la masa de una muestra, que en un tiempo determinado, en condiciones establecidas, se presiona a través de una boquilla. Esto tiene lugar para materiales termoplásticos de acuerdo con la norma DIN 53 735 (1988) o la norma ISO 1133-1981. El MFI sirve para la caracterización del comportamiento de flujo (ensayo de materiales de moldeo) de un material termoplástico en condiciones de presión y de temperatura determinadas. Es una medida para la viscosidad de una masa fundida de plástico. A partir de esto puede concluirse el grado de polimerización, es decir el número medio de unidades monoméricas en una molécula.

El MFI de acuerdo con la norma ISO 1133 se determina por medio de un reómetro capilar, fundiéndose el material (granulado o polvo) en un cilindro calentable y presionándose bajo una carga generada por la carga de base a través de una boquilla definida (capilar). Se determina la masa que sale de la masa fundida de polímero (del denominado extruido) en función del tiempo. A la velocidad de flujo de masa fundida-masa deben pesarse las hebras de masa fundida cortadas.

MFI = masa / 10 min

La unidad del MFI es g/10 min. En el contexto de la presente invención el MFI se determina o mide a 190 °C y a una carga de 2,16 kg.

Las olefinas adecuadas, preferentemente α -olefinas, como constituyente de los copolímeros B) presentan preferentemente entre 2 y 10 átomos de carbono y pueden estar no sustituidas o sustituidas con uno o varios grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Las olefinas preferidas se seleccionan del grupo que comprende eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-penteno. Las olefinas especialmente preferidas son eteno y propeno, se prefiere muy especialmente eteno.

Así mismo son adecuadas mezclas de las olefinas descritas.

En una forma de realización preferida adicional se incorporan en el copolímero B) los grupos funcionales reactivos adicionales del copolímero B), seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas, exclusivamente a través de las olefinas.

El contenido de la olefina en el copolímero B) se encuentra entre 50 y 90 partes en peso, preferentemente entre 55 y 75 partes en peso.

El copolímero B) se define además por el segundo constituyente junto a la olefina. Como segundo constituyente se utilizan ésteres alquílicos o ésteres arilalquílicos del ácido acrílico, cuyo grupo alquilo o arilalquilo se forma a partir de 1-30 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilalquilo puede ser a este respecto lineal o ramificado así como contener grupos cicloalifáticos o aromáticos, además también puede estar sustituido con una o varias funcionalidades éter o tioéter. Ésteres de ácido acrílico adecuados, en este contexto, son también aquellos que se sintetizaron a partir de un componente de alcohol, que se basan en oligoetilenglicol u oligopropilenglicol con sólo un grupo hidroxilo y como máximo 30 átomos de C.

Preferentemente el grupo alquilo o grupo arilalquilo del éster de ácido acrílico puede seleccionarse del grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, sec-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 1-heptilo, 3-heptilo, 1-octilo, 1-(2-etil)-hexilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-laurilo o 1-octadecilo. Se prefieren grupos alquilo o grupos arilalquilo con 6-20 átomos de carbono. Se prefieren en particular también grupos alquilo ramificados, que en comparación con grupos alquilo lineales de igual número de átomos de carbono, llevan a una baja temperatura de transición vítrea T_G .

De acuerdo con la invención, se prefieren especialmente copolímeros B), en los que la olefina se copolimerice con éster (2-etil)-hexílico del ácido acrílico. Así mismo son adecuadas mezclas de los ésteres de ácido acrílico descritos.

En este sentido se prefiere el uso de más de 60 partes en peso, de manera especialmente preferente más de como 90 partes en peso y de manera muy especialmente preferente el uso de 100 partes en peso de éster (2-etil)-hexílico del ácido acrílico con respecto a la cantidad total de éster de ácido acrílico en el copolímero B).

En una forma de realización preferida adicional, se incorporan en el copolímero (B) los grupos funcionales reactivos adicionales seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas del copolímero B) exclusivamente a partir del éster de ácido acrílico.

- 5 El contenido del éster de ácido acrílico en el copolímero B) se encuentra entre 10 y 50 partes en peso, preferentemente entre 25 y 45 partes en peso.

10 El material de moldeo que va a utilizarse para la fabricación de los cuerpos moldeados, piezas moldeadas, productos o elementos constructivos de acuerdo con la invención contiene como componente C) al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de reticulación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula. Como aditivos de extensión de cadena o de ramificación se tienen en cuenta compuestos de bajo peso molecular y oligómeros, que disponen de al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, que pueden reaccionar con grupos amino primario y/o secundario, y/o grupos amido y/o grupos ácido carboxílico. 15 Grupos funcionales de efecto de extensión de cadena son preferentemente isocianatos, isocianatos bloqueados, epóxidos, anhídrido de ácido maleico, oxazolininas, oxazinas, oxazolonas.

20 En particular se prefieren diepóxidos a base de diglicidil éter, en particular bisfenol o epíclorhidrina, a base de resina de amina-epoxídica, en particular anilina y epíclorhidrina, a base de ésteres diglicídlicos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos y epíclorhidrina, individualmente o en mezclas así como 2,2-bis[*p*-hidroxi-fenil]-propanodiglicidil éter, bis-[*p*-(*N*-metil-*N*-2,3-epoxi-propilamino)-fenil]-metano así como ésteres de ácido graso epoxidado de glicerol con al menos dos y como máximo 15 grupos epoxi por molécula.

25 Se prefieren especialmente glicidil éteres, se prefieren muy especialmente bisfenol A-diglicidil éter y ésteres de ácido graso epoxidado de glicerol, así como también se prefieren muy especialmente aceite de soja epoxidado (CAS 8013-07-8).

30 El aceite de soja epoxidado se conoce como co-estabilizador y ablandador para poli(cloruro de vinilo) (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, pág. 460-462). Se usa en particular en juntas de poli(cloruro de vinilo) de tapas de metal para el cierre estanco al aire de frascos de vidrio y botellas.

Para la extensión de cadena / ramificación son adecuados de manera especialmente preferente:

35 1. Poli- u oligoglicidil o poli-(β-metilglicidil) éteres, preferentemente que pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto con al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos y/o grupos hidroxilo fenólicos libres con una epíclorhidrina sustituida de manera adecuada en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido y posterior tratamiento con álcali. Los poli- u oligoglicidil o poli-(β-metilglicidil) éteres se derivan preferentemente de alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol y poli-(oxietilen) glicoles superiores, propano-1,2-diol, poli-(oxipropilen)-glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli-(oxitetrametilen)-glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilpropano, bis-trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol así como de poliepíclorhidrininas. En cambio, se derivan también preferentemente de alcoholes cicloalifáticos tales como 1,3- o 1,4-dihidroxiciclohexano, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano o 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno o tienen núcleos aromáticos tales como *N,N*-bis-(2-hidroxi-etil)anilina o *p,p'*-bis-(2-hidroxi-etil-amino)-difenilmetano. Los compuestos epoxídicos pueden derivarse preferentemente también de fenoles de un solo núcleo, en particular de resorcinol o hidroquinona; o se basan en fenoles de varios núcleos, en particular en bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona o en productos de condensación obtenidos en condiciones ácidas de fenoles con formaldehído, en particular fenol-novolacas. 45

50 2. Compuestos de poli- u oligo-(*N*-glicidilo) preferentemente que pueden obtenerse mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epíclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno de amino. En el caso de estas aminas se trata preferentemente de anilina, toluidina, *n*-butilamina, bis-(4-aminofenil)metano, *m*-xililendiamina o bis-(4-metilaminofenil)-metano, pero también *N,N,O*-triglicidil-*m*-aminofenilo o *N,N,O*-triglicidil-*p*-aminofenol. Entre los compuestos de poli-(*N*-glicidilo) figura también preferentemente derivados de *N,N'*-diglicidilo de cicloalquilen-ureas, de manera especialmente preferente etilen-urea o 1,3-propilen-urea, y derivados de *N,N'*-diglicidilo de hidantoínas, en particular 5,5-dimetilhidantoína. 55

60 3. Compuestos de poli- u oligo-(*S*-glicidilo) en particular derivados de di-*S*-glicidilo, que se derivan preferentemente de ditiolos, preferentemente etano-1,2-ditioil o bis-(4-mercaptometilfenil) éter.

65 4. Ésteres de ácido graso epoxidados de glicerol, en particular aceites vegetales epoxidados. Se obtienen mediante epoxidación de los grupos olefina reactivos de triglicéridos de ácidos grasos insaturados. La fabricación de ésteres de ácido graso epoxidados de glicerol puede tener lugar partiendo de ésteres de ácido graso insaturados de glicerol, preferentemente de aceites vegetales, y ácidos peroxycarboxílicos orgánicos (reacción de Prileschajew). Procedimientos para la fabricación de aceites vegetales epoxidados se describen

por ejemplo en Smith, March, March's Advanced Organic Chemistry (5ª edición, Wiley-Interscience, Nueva York, 2001). Ésteres de ácido graso epoxidados preferidos de glicerol son aceites vegetales. De acuerdo con la invención se prefiere especialmente el éster de ácido graso expoxidado de glicerol aceite de soja epoxidado (CAS 8013-07-8).

El material de moldeo que va a utilizarse para la fabricación de los cuerpos moldeados, piezas moldeadas, productos, elementos constructivos o productos semiacabados de acuerdo con la invención contiene al menos un modificador de resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C) D). Los modificadores de resistencia al impacto se denominan también con frecuencia como modificadores elastoméricos, elastómeros, modificadores o cauchos.

Preferentemente, a este respecto, se trata de copolímeros, exceptuándose copoliamidas, que están construidos preferentemente a partir de al menos dos monómeros de la serie etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

Polímeros de este tipo se describen por ejemplo en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y Odian, "Principles of Polymerization" (cuarta edición, Wiley-Interscience, 2004).

A continuación se presentan algunos modificadores de resistencia al impacto que van a utilizarse preferentemente de acuerdo con la presente invención.

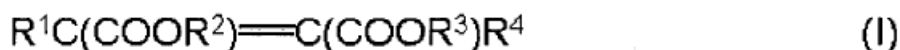
Tipos preferidos de tales modificadores de resistencia al impacto que van a utilizarse como componente D) son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

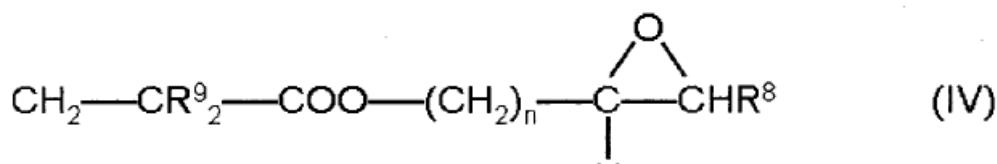
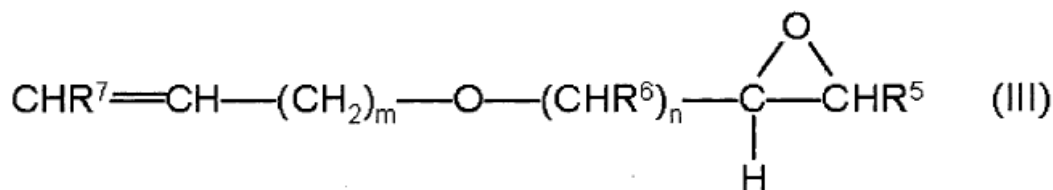
Los cauchos de EPM ya no tienen en general prácticamente ningún doble enlace, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 dobles enlaces por 100 átomos de C.

Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se utilizan preferentemente dienos conjugados tales como isopreno o butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitlopentadieno así como alqueniilnorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metil-triciclo-[5.2.1.0^{2.6}]-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren especialmente hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno o dicitlopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos de EPDM asciende preferentemente a del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.

Los cauchos de EPM o EPDM pueden estar injertados preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. En este caso se mencionan preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico o sus derivados, en particular (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

Adicionalmente, los cauchos pueden contener también ácidos dicarboxílicos, preferentemente ácido maleico o ácido fumárico o derivados de estos ácidos, preferentemente ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácido dicarboxílico o monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan, preferentemente mediante la adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico o epoxi de fórmulas generales (I) o (II) o (III) o (IV), para la mezcla de monómeros, en el caucho,





en las que

- 5 R^1 a R^9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,
 m es un número entero de 0 a 20 (incluidos los valores de extremo), y
 n es un número entero de 0 a 10 (incluidos los valores de extremo).

10 Preferentemente, los restos R^1 a R^9 significan hidrógeno, en los que m representa 0 o 1 y n representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidil éter y vinilglicidil éter.

15 Compuestos preferidos de acuerdo con la invención de fórmulas (I), (II) y (IV) son ácido maleico y anhídrido de ácido maleico.

Preferentemente los compuestos se componen de 50 a 98 partes en peso de etileno, de 0,1 a 20 partes en peso de monómeros que contiene grupos epoxi y/o monómeros que contiene grupos de anhídrido de ácido.

20 Además, pueden utilizarse también ésteres vinílicos y vinil éteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden producirse de acuerdo con procedimientos conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística bajo alta presión y temperatura elevada. Procedimientos correspondientes se conocen en sí.

30 Elastómeros preferidos son también polímeros de emulsión, cuya fabricación se describía en la bibliografía (Bemd Tieke, "Makromolekulare Chemie", Wiley-VCH, Weinheim, 2005, páginas 86-90; George Odian, "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience, 2004, páginas 350-371).

En principio pueden utilizarse elastómeros construidos de manera homogénea o aquellos con una estructura de capas. La estructura de tipo capas se determina mediante el orden de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve afectada por este orden de adición.

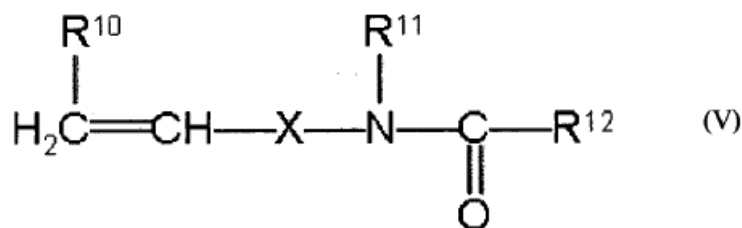
35 Sólo de manera representativa se mencionan en este caso como monómeros para la fabricación de la parte de caucho de los elastómeros butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros pueden copolimerizarse con monómeros adicionales, preferentemente estireno, acrilonitrilo y vinil éteres.

40 La fase blanda o de caucho de los elastómeros, preferentemente con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C , puede representar el núcleo, la envuelta exterior o una cubierta media, en particular en el caso de elastómeros con estructura de más de dos capas; en el caso de elastómeros de varias capas, también varias capas pueden componerse de una fase de caucho.

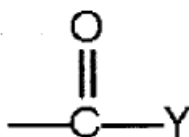
45 Si además de la fase de caucho participan también uno o varios componentes duros, preferentemente con temperaturas de transición vítrea de más de 20°C , en la estructura del elastómero, entonces estos se producen en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metilestireno, p-metilestireno como monómeros principales. Además pueden utilizarse también en este caso pequeños porcentajes de comonómeros adicionales.

50 En algunos casos ha resultado ventajoso utilizar polímeros en emulsión, que presentan grupos reactivos en la superficie. Los grupos de este tipo son preferentemente grupos epoxi, carboxilo, carboxilo, amino o amido latentes

así como grupos funcionales que pueden introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general (V)



- 5 en la que los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:
- R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,
- 10 R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo homo- o heteroaromático mono-, bi- o tricíclico, en particular fenilo,
- R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, -OR¹³, o un grupo homo- o heteroaromático mono-, bi- o tricíclico, en particular fenilo,
- 15 R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo homo- o heterocíclico mono-, bi- o tricíclico, en particular fenilo, que pueden estar sustituidos opcionalmente con grupos que contienen O o N,
- 20 X un enlace químico, un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o un grupo homo- o heterocíclico mono-, bi- o tricíclico, en particular fenilos, o



- Y O-Z o NH-Z y
- 25 Z un grupo alquileo C₁ a C₁₀ o un grupo homo- o heterocíclico mono-, bi- o tricíclico, en particular fenilo.

30 También los monómeros de injerto que se describen en el documento EP 0 208 187 A2 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como ejemplos adicionales se mencionan también acrilamida y metacrilamida, preferentemente metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo o acrilato de (N,N-dietilamino)-etilo.

35 Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar también reticuladas. Monómeros que actúan como agente de reticulación son preferentemente buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiclopentadienilo así como los compuestos que se describen en el documento EP 0 050 265 A1.

40 Además pueden usarse también los denominados monómeros de reticulación por injerto (*graftlinking monomers*), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que reaccionan durante la polimerización con distintas velocidades. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con una velocidad aproximadamente igual que el resto de los monómeros, mientras que el otro grupo reactivo o los otros grupos reactivos polimeriza o polimerizan por ejemplo de manera claramente más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización conllevan un porcentaje determinado de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si se injerta a continuación en un caucho de este tipo una fase adicional, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos en parte con los monómeros de injerto con la formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada al menos en parte a través de enlaces químicos con la base de injerto.

50 Monómeros de reticulación por injerto preferidos son monómeros que contienen grupos alilo, de manera especialmente preferente ésteres alílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular

preferentemente acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además hay una pluralidad de monómeros de reticulación de injerto adecuados adicionales; para más detalles se remite en este caso por ejemplo al documento US-A 4148846 y al documento US-A 4 327 201.

A continuación se exponen algunos polímeros de emulsión preferidos de acuerdo con la invención. En primer lugar han de mencionarse en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una capa exterior, que tienen la siguiente estructura:

Tabla 1

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envuelta
I	buta-1,3-dieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo
II	como I, pero con el uso conjunto de agentes de reticulación	como I
III	como I o II	buta-1,3-dieno, isopreno
IV	como I o II	como I o III, pero con el uso conjunto de monómeros con grupos reactivos tal como se describe en el presente documento
V	estireno, acrilonitrilo o sus mezclas	primera envuelta de monómeros como se describe en I y II para el núcleo segunda envuelta como se describe en I o IV para la envuelta

En lugar de los polímeros de injerto con una estructura de varias capas pueden utilizarse también elastómeros homogéneos, es decir de una sola capa de buta-1,3-dieno, isopreno o sus copolímeros. También estos productos pueden producirse mediante el uso conjunto de monómeros de reticulación o monómeros con grupos reactivos.

Polímeros en emulsión preferidos son copolímeros de etileno con comonómeros que suministran grupos reactivos.

Los elastómeros que se describen pueden producirse también de acuerdo con otros procedimientos habituales, preferentemente mediante polimerización en suspensión. Así mismo se prefieren los cauchos de silicona, tal como se describen en el documento DE 3 725 576 A1, el documento EP 0 235 690 A2, el documento DE 3 800 603 A1 y el documento EP 0 319 290 A1.

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

Los materiales de moldeo que van a utilizarse para la fabricación de los productos, elementos constructivos, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados de acuerdo con la invención contienen en particular preferentemente al menos un modificador de resistencia al impacto D) del tipo EPM o EPDM.

El material de moldeo que va a utilizarse para la fabricación cuerpos moldeados, piezas moldeadas, productos, elementos constructivos o productos semiacabados de acuerdo con la invención puede contener además al menos un aditivo E), que se diferencia en cada caso de los componentes A), B), C) y D). Aditivos E) preferidos en el sentido de la presente invención son estabilizadores (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 80-84, 352-361), agentes de nucleación (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 949-959, 966), agentes de deslizamiento y de desmoldeo (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 535-541, 546-548), antiestáticos (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 627-636), aditivos para aumentar la conductividad eléctrica (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, página 630) así como colorantes y pigmentos (Plastics Additives Handbook, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 813-818, 823, 872-874). Los aditivos E) pueden utilizarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

Estabilizadores preferidos son termoestabilizadores y estabilizadores UV. Como estabilizadores se utilizan preferentemente halogenuros de cobre, preferentemente cloruro, bromuro, yoduro en relación con halogenuros de metales alcalinos, preferentemente halogenuros de sodio, potasio y/o litio, y/o en relación con ácido hipofosforoso o una sal alcalina o alcalinotérrica de este ácido, así como fenoles con impedimento estérico, hidroquinona, fosfitos, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas.

Estabilizadores especialmente preferidos son mezclas de un yoduro de cobre, uno o varios compuestos de halógeno, preferentemente yoduro de sodio o de potasio, o ácido hipofosforoso o de una sal alcalina o alcalinotérrica de este ácido, añadiéndose los componentes individuales de la mezcla de estabilizador en una cantidad tal que la cantidad molar contenida en el material de moldeo de halógeno sea mayor o igual a seis veces la cantidad molar y menor o igual que quince veces, preferentemente doce veces, la cantidad molar del cobre contenido en el material de moldeo y la cantidad molar de fósforo sea mayor o igual a la cantidad molar e inferior o igual a diez veces,

preferentemente cinco veces la cantidad molar del cobre contenido en el material de moldeo.

Como pigmentos o colorantes se utilizan preferentemente negro de humo y/o base de nigrosina.

- 5 Como agentes de nucleación pueden utilizarse preferentemente fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio, óxido de silicio así como preferentemente talco.

10 Como agentes de deslizamiento y de desmoldeo pueden utilizarse preferentemente ceras de éster, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, preferentemente ácido esteárico o ácido behénico o ésteres de ácido graso o sales de ácido graso, preferentemente estearato de Ca o Zn, así como derivados de amida, preferentemente etileno-bis-estearilamida o ceras de montana, preferentemente mezclas de ácidos carboxílicos de cadena lineal, saturados con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

15 Como aditivos para aumentar la conductividad eléctrica pueden añadirse preferentemente negros de humo, negros de humo conductores, grafito así como otros aditivos habituales, no fibrosos, para aumentar la conductividad eléctrica. Como aditivos de escala nanométrica pueden utilizarse preferentemente los denominados "nanotubos de carbono de una sola pared" o "nanotubos de carbono de pared múltiple".

20 Además, los materiales de moldeo que van a utilizarse para la fabricación de productos, elementos constructivos o cuerpos moldeados de acuerdo con la invención contienen constituyentes que en una o varias dimensiones son menores de 100 nanómetros. Estos pueden ser orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos, siendo posibles también combinaciones de distintos nanomateriales.

25 Los materiales de moldeo que van a usarse de acuerdo con la invención procesan mediante procedimientos conocidos para dar los productos, elementos constructivos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o productos semiacabados deseados, preferentemente mediante fundición inyectada, extrusión, procedimientos de extrusión de perfiles o moldeo por soplado, entendiéndose por moldeo por soplado de manera especialmente preferente moldeo por soplado con extrusión convencional, procedimientos de moldeo por soplado con extrusión 3D, el procedimiento de moldeo por soplado-aspiración y la coextrusión secuencial.

30 Aquellos procedimientos para la fabricación de productos, elementos constructivos, piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados mediante extrusión o fundición inyectada trabajan a temperaturas de masa fundida en el intervalo de 220 a 330 °C, preferentemente de 230 a 300 °C así como opcionalmente de manera adicional a presiones de como máximo 250 MPa, preferentemente a presiones de como máximo 200 MPa, de manera especialmente preferente a presiones de como máximo 150 MPa y de manera muy especialmente preferente a presiones de como máximo 75 MPa.

40 El procedimiento de la fundición inyectada se caracteriza porque la materia prima, preferentemente en forma de granulada, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección bajo presión en una cavidad templada. Después del enfriamiento (solidificación) de la masa se conforma la pieza de fundición inyectada.

En el proceso de fundición inyectada se diferencian las etapas parciales:

- 45
1. Plastificación / fusión
 2. Fase de inyección (proceso de llenado)
 - 50 3. Fase de presión posterior (debido a la contracción térmica durante la cristalización)
 4. Conformación.

55 Una máquina de fundición inyectada se compone de una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionamiento y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas de sujeción fijas y móviles para la herramienta, una placa frontal así como columnas y accionamiento de la placa de sujeción de herramienta (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulica).

60 Una unidad de inyección comprende el cilindro eléctricamente calentable, el accionamiento de la hélice (motor, caja de cambios) y el sistema hidráulico para desplazar la hélice y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar y presionar posteriormente (debido a la contracción) el polvo o el granulada. El problema del reflujo de la masa fundida dentro de la hélice (flujo de fuga) se resuelve mediante válvulas de retención.

65 En la herramienta de fundición inyectada se disuelve entonces la masa fundida de entrada, se enfría y con ello se acaba el elemento constructivo o producto o cuerpo moldeado a fabricar. Para ello son siempre necesarias dos

mitades de herramienta. En la fundición inyectada se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- sistema de bebedero
- 5 - piezas insertadas morfológicas
- ventilación
- alojamiento de máquina y de fuerza
- 10 - sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- atemperado
- 15 A diferencia de la fundición inyectada, en la extrusión se produce una hebra de plástico conformada de manera sin fin, en este caso una poliamida, en la prensa extrusora, siendo la prensa extrusora una máquina para la fabricación de piezas moldeadas termoplásticas. Se diferencian
- 20 prensas extrusoras de un solo husillo y prensas extrusoras de doble husillo así como los subgrupos respectivos prensas extrusoras de un solo husillo convencionales, prensas extrusoras de un solo husillo de acción transportadora,
- prensas extrusoras de doble husillo de marcha inversa y prensas extrusoras de doble husillo de corrotantes.
- 25 Las instalaciones de extrusión se componen de prensa extrusora, herramienta, equipo de tratamiento secundario, moldeo por soplado con extrusión. Las instalaciones de extrusión para la fabricación de perfiles se componen de: prensa extrusora, herramienta de perfil, calibración, trayecto de refrigeración, arrastre por orugas y por rodillos, dispositivo de separación y canal basculante de colada.
- 30 Los perfiles en el sentido de la presente invención son elementos (constructivos) que presentan a lo largo de toda su longitud una sección transversal idéntica. Pueden producirse en el procedimiento de extrusión de perfil. Las etapas de procedimiento fundamentales del procedimiento de extrusión de perfil son:
- 35 1. Plastificación y provisión de la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
- 2. Extrusión de la hebra de masa fundida termoplástica mediante un manguito calibrador, que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,
- 40 3. Enfriamiento del perfil extruido en una mesa de calibración,
- 4. Transporte adicional del perfil con un arrastre detrás de la mesa de calibración,
- 45 5. Tronzado del perfil sin fin anterior en una instalación de corte,
- 6. Recogida de los perfiles tronzados en una mesa colectora.
- Una descripción de la extrusión de perfil de poliamida 6 y poliamida 66 tiene lugar en Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, páginas 374-384.
- 50 Procedimientos de moldeo por soplado en el sentido de la presente invención son preferentemente moldeo por soplado con extrusión convencional, moldeo por soplado con extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado-aspiración y la coextrusión secuencial.
- Las etapas de procedimiento fundamentales del moldeo por soplado con extrusión convencional son, según con Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 15 a 17:
- 55 1. Plastificación y provisión de la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,
- 60 2. Desviación de la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y el conformado de una "preforma" de masa fundida en forma de tubo flexible,
- 3. Rodear la preforma suspendida bajo el cabezal por un molde compuesto por regla general por dos medios casquillos, la herramienta de moldeo por soplado,
- 65 4. Introducir una espiga de soplado o una (o varias) aguja(s) de soplado,

5. Soplado de la preforma plástica contra la pared enfriada de la herramienta de moldeo por soplado, donde el plástico se enfría, se endurece y adopta la forma final de la pieza de moldeo,

6. Apertura del molde y desmoldeo de la pieza moldeada por soplado,

7. Retirada de los "residuos de rebaba" aplastados en ambos extremos de la pieza de moldeo por soplado.

Pueden seguir etapas adicionales del tratamiento posterior.

Por medio de moldeo por soplado con extrusión convencional pueden producirse también elementos constructivos con geometría compleja y curvaturas de varios ejes. No obstante se obtienen entonces piezas moldeadas que contienen un gran porcentaje de material excedente, aplastado y en zonas grandes presentan un cordón de soldadura.

En el moldeo por soplado por extrusión 3D, también denominado moldeo por soplado 3D, se deforma y manipula por lo tanto, para evitar cordones de soldadura y para la reducción del uso de materiales una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo con dispositivos especiales y puede introducirse directamente en la cavidad de moldeo por soplado. El canto aplastado restante se reduce por lo tanto a un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 117-122).

En el procedimiento de moldeo por soplado-aspiración, también denominado soplado por aspiración, se transporta la preforma directamente desde la boquilla de la cabeza de tubo flexible al molde de soplado cerrado y se "aspira" mediante una corriente de aire a través del molde de soplado. Después de la salida de extremo inferior de la preforma del molde de soplado se aplasta el mismo por elementos de cierre arriba y abajo, y sigue el proceso de soplado y de enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 123).

En la coextrusión secuencial se expulsan dos materiales diferentes en sucesión alternante uno tras otro. De esta manera se genera una preforma con diferente composición de material por secciones en la dirección de extrusión. Pueden dotarse determinadas secciones de artículo, mediante una elección de materiales correspondiente, de propiedades específicamente necesarias, por ejemplo para artículos con extremos blandos y parte central dura o zonas de fuelle plegado blando integradas (Thielen, Hartwig, Gust, "Blasformen von Kunststoffhohlkörpern", Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 127-129).

El procedimiento para la mejora de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos en vehículos de motor con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes, se caracteriza por las siguientes etapas de procedimiento:

1) fabricación de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos por medio de extrusión, extrusión de perfil, procedimientos de moldeo por soplado, en particular moldeo por soplado con extrusión convencional, moldeo por soplado por extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado-aspiración y coextrusión secuencial, o fundición inyectada de materiales de moldeo que contienen

A) de 40 a 98,98 partes en peso de al menos una poliamida y/o copoliamida,

B) de 1 a 10 partes en peso, preferentemente de 2 a 8 partes en peso, de manera especialmente preferente de 3 a 6 partes en peso de al menos un copolímero que contiene al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg,

C) de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 6 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 partes en peso de al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de reticulación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, y

D) de 0,01 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 39 partes en peso, de manera especialmente preferente de 15 a 35 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto que se diferencia de los componentes B) y C) y

2) incorporación de los productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos fabricados de acuerdo con 1) como elementos constructivos que conducen aire o constituyentes de elementos constructivos que conducen aire en vehículos de motor, en particular en sus motores de combustión interna, preferentemente como conducciones de aire limpio, tubos de aire de carga, en particular tubería de alimentación de aire de carga o como tubería de retorno de aire de carga, tubos de aspiración, ventilaciones del

cárter o ventilaciones de caja de cambios.

Ejemplos

5 Para la determinación de las mejoras que se describen de acuerdo con la invención se fabricaron en primer lugar mediante combinación los correspondientes materiales de moldeo de plástico. Los componentes individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer, Stuttgart, Alemania) a temperaturas entre 260 y 300 °C, se repartió como hebra en un baño de agua, se enfrió y se granuló para la capacidad de granulación.

10 La fundición inyectada de probetas (barras planas de 80x10x4 mm y barras de hombro de 170x10x4 mm) del material de moldeo de acuerdo con la invención del ejemplo 1 así como materiales de moldeo de los ejemplos de comparación tuvo lugar en una máquina de fundición inyectada del tipo ARBURG-520 C 200 - 350 a las temperaturas de masa y de herramienta mencionadas en la tabla 2.

15 El ensayo T1 sirve para la determinación de la estabilidad frente a constituyentes de los gases del cárter. El ensayo T2 sirve como sistema de modelación para la determinación de la estabilidad frente a fases acuosas, ácidas, que pueden ser los constituyentes de gases del cárter.

20 Ensayo T1:

Para la determinación de los valores de partida tuvo lugar el ensayo de dureza según Shore D siguiendo la norma DIN 53503 en una barra de hombro de 170x10x4 mm en estado recién inyectado.

25 Para la valoración visual se almacenó una barra plana de 80x10x4 mm. 5 barras de hombro recién inyectadas adicionales de 170x10x4 mm se pesaron para la determinación de la masa de partida y a continuación se almacenaron tal como sigue:

30 Las probetas se almacenaron durante 4 h a 60 °C en un frasco de vidrio esmerilado con tapón en la estufa de calor en ácido nítrico 1 molar. A continuación se lavaron las probetas con agua destilada, se secó el líquido residual adherido y se secaron durante 30 min a temperatura ambiente. Después se almacenaron las probetas en un vaso de precipitados cerrado por medio de un vidrio de reloj durante 18 h a 135 °C en Reference Engine Oil Lubrizol OS 304 206. Tras el transcurso del tiempo de acción se liberaron las probetas de líquido de ensayo adherido con papel de celulosa y se almacenaron durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación de esto tiene lugar un almacenamiento de 30 minutos a temperatura ambiente en líquido de ensayo FAM DIN 51604-2 - B (= FAM 2). Después de finalizar el almacenamiento de combustible se almacenaron las probetas durante 30 min a temperatura ambiente en aire y se comenzó de nuevo el ciclo de ensayo.

40 El almacenamiento se finalizó después de concluir el tercer ciclo de ensayo. 5 barras de hombro de 170x10x4 mm se pesaron de nuevo, se valoró visualmente una barra plana de 80x10x4 mm.

En una de estas barras de hombro almacenadas de 170x10x4 mm tuvo lugar el ensayo de dureza según Shore D siguiendo la norma DIN 53503. En la tabla 2 se muestra el efecto de acuerdo con la invención.

45 Ensayo T2:

Para la determinación de los valores de partida tuvo lugar el ensayo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 en 5 barras de hombro recién inyectadas de 170x10x4 mm. 5 barras de hombro recién inyectadas adicionales de 170x10x4 mm se pesaron para la determinación de la masa de partida y se almacenó a continuación tal como sigue:

50 Las barras de hombro de 170x10x4 mm se almacenaron durante 100 h a 80 °C en un frasco de vidrio esmerilado con tapón en la estufa de calor en líquido de ensayo A. El líquido de ensayo A se preparó mediante disolución de 260 mg de sulfato de sodio, 20 mg de ácido láctico, 90 mg de ácido fórmico al 99 %, 540 mg de ácido acético al 99 %, 1100 mg de ácido nítrico al 65 % y 50 mg de ácido clorhídrico al 35 % en 1000 ml de agua desmineralizada a temperatura ambiente con agitación. A continuación se lavaron las barras de hombro de 170x10x4 mm con agua destilada, se secó el líquido residual adherido y se almacenaron durante 2000 h a 80 °C en un frasco de vidrio esmerilado con tapón en la estufa de calor en el líquido de ensayo B. El líquido de ensayo B se preparó mediante disolución de 260 mg de sulfato de sodio, 100 mg de ácido láctico, 210 mg de ácido fórmico al 99 %, 400 mg de ácido acético al 99 %, 85 mg de cloruro de sodio y 85 mg de citrato de sodio en 1000 ml de agua desmineralizada a temperatura ambiente con agitación. Tras el transcurso del tiempo de acción se lavaron las barras de hombro de 170x10x4 mm con agua destilada, se liberaron de líquido de ensayo adherido con papel de celulosa y se almacenaron durante 30 min a temperatura ambiente.

65 A continuación se pesaron de nuevo las barras de hombro de 170x10x4 mm para la determinación del aumento de peso y se valoraron visualmente.

A continuación de esto tiene lugar un secado de estas barras de hombro de 170x10x4 mm a 80 °C durante cuatro días en una estufa de secado de vacío. A continuación tuvo lugar el ensayo de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 a temperatura ambiente.

5

Tabla 2: Ejemplos de realización

En la siguiente tabla están indicadas las cantidades de las sustancias utilizadas en partes en peso y los efectos de acuerdo con la invención.					
		Ejemplo 1	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3
Copoliamida ¹⁾	[%]	59,4			
Copolímero de etileno-acrilato ²⁾	[%]	5			
Aceite de soja epoxidado ³⁾	[%]	3			
Modificador de la resistencia al impacto ⁴⁾	[%]	30			
Aditivos ⁵⁾	[%]	2,6			
Temperatura de masa Fundición inyectada	[°C]	280	260	240	240
Temperatura de herramienta Fundición inyectada	[°C]	80	80	45	45
Ensayo T1:					
Valoración visual ⁶⁾		+	-	-	-
Aumento de peso ⁷⁾	[%]	4,3	23,7	10,0	7,9
Dureza Shore D antes del almacenamiento ⁸⁾		62	49	48	52
Dureza Shore D después del almacenamiento ⁸⁾		58	32	43	45
Disminución de la dureza Shore D después del almacenamiento ⁸⁾	[%]	6,4	34,7	10,4	13,5
Ensayo T2:					
Valoración visual		+	-	-	-
Aumento de peso ⁷⁾	[%]	3,5	6,2	29,1	12,6
Resistencia a la tracción antes del almacenamiento ⁹⁾	[MPa]	41	24	30	36
Resistencia a la tracción después del almacenamiento ⁹⁾	[MPa]	33	23	17	18
Ensayo T2:					
Disminución de la resistencia a la tracción después del almacenamiento ⁹⁾	[%]	19,5	4,2	43,3	50
Comparativo 1: copoliamida de bloque elastomérica de EMS (Grilon® ELX 50 H NZ, denominación según la norma ISO 1874: PA6/XHI, BGH, 32-002)					
Comparativo 2: elastómero de poliéster termoplástico de DuPont Engineering Polymers (Hytrel® HTR8441 BK316, denominación según la norma ISO 1043: TPC-ET)					
Comparativo 3: elastómero de poliéster termoplástico de DuPont Engineering Polymers (Hytrel® HTR4275 BK316, denominación según la norma ISO 1043: TPC-ET)					
¹⁾ Copoliamida PA 6/66 (polimerizada a partir del 95 % de caprolactama y el 5 % de sal AH de ácido adípico y hexametildiamina) con una viscosidad relativa η_{rel} de 2,85-3,05 medida en una disolución al 1 % en peso en meta-cresol a 25 °C					
²⁾ Copolímero de eteno y éster 2-etilhexílico del ácido acrílico con un porcentaje de eteno del 63 % en peso y un MFI de 550					
³⁾ Corresponde a CAS 8013-07-8					
⁴⁾ Copolímero de etileno/propileno modificado con anhídrido de ácido maleico					
⁵⁾ Otros aditivos tales como colorantes, estabilizadores, agentes de desmoldeo					
⁶⁾ Valoración visual de probetas almacenadas según los siguientes criterios: “+”: Ningún daño superficial o formación de burbujas “-”: Daño superficial o formación de burbujas visible					

“--”: Marcado daño superficial o formación de burbujas visible

7) Determinación gravimétrica en cada una de 5 probetas

8) Medido siguiendo la norma de DIN 53503 en respectivamente una barra de hombro de 170x10x4 mm

9) Medido de acuerdo con la norma ISO 527 en respectivamente 5 barras de hombro de 170x10x4 mm

Las probetas del material de moldeo de acuerdo con la invención del ejemplo 1 muestran un aumento de peso claramente reducido a consecuencia de la absorción de medio de ensayo y un daño superficial claramente menor de acuerdo con el ensayo T1 o ensayo T2 como probeta de los ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

5

Además, el material de moldeo de acuerdo con la invención del ejemplo 1 muestra menores disminuciones de la dureza Shore D según el ensayo T1 que los ejemplos comparativos 1, 2 y 3 así como menores disminuciones de la resistencia a la tracción según el ensayo T2 que los ejemplos comparativos 2 y 3.

REIVINDICACIONES

1. Uso de materiales de moldeo que contienen

- 5 A) de 40 a 98,98 partes en peso de al menos una poliamida y/o una copoliamida,
B) de 1 a 10 partes en peso de al menos un copolímero que contiene al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido metacrílico o un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg,
- 10 C) de 0,01 a 10 partes en peso de al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de cadena o de ramificación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, y
D) de 0,01 a 40 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C)
- 15 para mejorar la estabilidad de productos, cuerpos moldeados, elementos constructivos, piezas moldeadas o productos semiacabados para vehículos de motor, preferentemente en sus motores de combustión interna, con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes.
- 20 2. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero B) se compone en menos de 4 partes en peso de unidades constructivas monoméricas, que contienen grupos funcionales reactivos adicionales seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolininas.
- 25 3. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** en el copolímero B) se copolimeriza la olefina con éster (2-etil)hexílico de ácido acrílico.
4. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** en el copolímero B) la olefina es eteno.
- 30 5. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el MFI del copolímero B) es mayor de 150 g / 10 min.
- 35 6. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** los aditivos di- o polifuncionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación C) contienen al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, que se seleccionan del grupo que comprende isocianatos, isocianatos bloqueados, epóxidos, anhídrido de ácido maleico, oxazolininas, oxazinas, oxazolonas.
- 40 7. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los aditivos di- o polifuncionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación C) se seleccionan del grupo de los aceites vegetales epoxidados.
- 45 8. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** como aceite vegetal epoxidado se utiliza aceite de soja epoxidado.
9. Uso de los materiales de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** estos, además de A), B), C) y D) contienen también E) de 0,001 a 5 partes en peso de al menos un aditivo adicional diferente de los componentes B) a D).
- 50 10. Procedimiento para la mejora de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos en vehículos de motor con respecto a su estabilidad frente a gases del cárter y/o sus constituyentes, **caracterizado por**
- 55 1) fabricación de productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos por medio de extrusión, extrusión de perfil, procedimientos de moldeo por soplado, en particular moldeo por soplado con extrusión convencional, moldeo por soplado por extrusión 3D, procedimiento de moldeo por soplado-aspiración y coextrusión secuencial, o fundición inyectada de materiales de moldeo que contienen
- 60 A) de 40 a 98,98 partes en peso de al menos una poliamida y/o copoliamida,
B) de 1 a 10 partes en peso, preferentemente de 2 a 8 partes en peso, de manera especialmente preferente de 3 a 6 partes en peso de al menos un copolímero que contiene al menos una olefina, preferentemente α -olefina y al menos un éster de ácido metacrílico o éster de ácido acrílico de un alcohol alifático siendo el MFI (*Melt Flow Index*) del copolímero B) mayor de 10 g / 10 min y determinándose o midiéndose el MFI a 190 °C y una carga de 2,16 kg,
- 65 C) de 0,01 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 6 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 5 partes en peso de al menos un aditivo di- o polifuncional de efecto de extensión de

ES 2 464 017 T3

cadena o de ramificación que contiene al menos dos y como máximo 15 grupos funcionales de efecto de extensión de cadena o de ramificación por molécula, y

5 D) de 0,01 a 40 partes en peso, preferentemente de 5 a 39 partes en peso, de manera especialmente preferente de 15 a 35 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto distinto de los componentes B) y C) y

10 2) incorporación de los productos, cuerpos moldeados, piezas moldeadas o elementos constructivos fabricados de acuerdo con 1) como elementos constructivos que conducen aire o constituyentes de elementos constructivos que conducen aire en vehículos de motor, en particular en sus motores de combustión interna, preferentemente como conducciones de aire limpio, tubos de aire de carga, en particular tubería de alimentación de aire de carga o como tubería de retorno de aire de carga, tubos de aspiración, ventilaciones del cárter o ventilaciones de caja de cambios.