(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 614 407**

(51) Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011** **E 11178821 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016** **EP 2562219**

(54) Título: **Masas de moldeo termoplásticas con resistencia a la hidrólisis incrementada**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2017

(73) Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

(72) Inventor/es:

MARGRAF, GÜNTER, DR. y
JOACHIMI, DETLEV, DR.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 614 407 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 con resistencia a la hidrólisis incrementada

La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas, que contienen A) poliamida y/o copoliamida, B) copolímeros de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, C) cargas y/o sustancias de refuerzo, D) carbodiimida oligomérica y/o polimérica, y dado el caso además otros aditivos E) y dado el caso modificadores de la resistencia al impacto F). La invención se refiere además a cuerpos moldeados o productos semiacabados que se fabrican a partir de las masas de moldeo según la invención, preferiblemente mediante moldeo por inyección. Pero la presente invención también se refiere a la combinación de sustancias de los componentes B) y D), así como a su uso para la preparación masas de moldeo termoplásticas o para mejorar la resistencia a la hidrólisis de productos basados en poliamida.

Los compuestos de PA 66 (poliamida 66) reforzados con fibra de vidrio se han establecido en la construcción de automóviles, entre otras cosas, para la fabricación de componentes para circuitos de refrigeración del vehículo. Los componentes para circuitos de refrigeración del vehículo en el sentido de la presente invención son, entre otros, distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigeración, recipientes de expansión del agua de refrigeración, carcasas para termostatos, tubos de agua de refrigeración, carcasas para intercambiadores de calor y conectores del sistema de refrigeración.

En el sector automovilístico se usa en el circuito de refrigeración una mezcla de etilenglicol y agua, preferiblemente en la relación 1:1, como refrigerante. Además, normalmente se usan también cantidades pequeñas de estabilizadores, sobre todo en los llamados "Longlife coolants". La mezcla de etilenglicol y agua empieza a hervir a presión normal a 108 ºC; donde primero se separa por destilación el agua y como consecuencia de esto la proporción de etilenglicol aumenta gradualmente. A partir de 160 ºC la PA 66 se disuelve en el etilenglicol. Pero también mezclas 1:1 convencionales de etilenglicol y agua atacan las poliamidas reforzadas con fibra de vidrio ya a temperaturas por encima de 100 ºC. La mezcla de agua/etilenglicol reblandece el plástico y además degrada activamente la matriz de polímero. La causa de esto son reacciones químicas con participación del etilenglicol y del agua, que perjudican tanto a la propia poliamida, como también a la unión de las fibras de vidrio y la matriz de polímero. A bajas temperaturas, esta llamada hidrólisis/glicólisis es comparativamente lenta, temperaturas más altas la aceleran.

La determinación de la resistencia a mezclas de agua y etilenglicol de masas de moldeo de poliamida, la llamada resistencia a la hidrólisis o glicólisis, se realiza frecuentemente mediante probetas normalizadas que se almacenan en la mezcla de agua/etilenglicol a 120-135 ºC en recipientes de acero resistentes a la presión durante 7, 21 y 42 días. A continuación del almacenamiento se realizan pruebas mecánicas en las probetas normalizadas, preferiblemente ensayos de tracción, ensayos de flexión, o la determinación de la resistencia al impacto, y las propiedades obtenidas se comparan con las de las probetas normalizadas recién inyectadas no almacenadas en la mezcla de agua/etilenglicol. Además, las probetas se investigan para la formación de fisuras. Cuanto más pequeño sea el deterioro de la propiedad observada del estado recién inyectado con respecto al estado almacenado después de 21 o 42 días, mayor es la resistencia a la hidrólisis o glicólisis de las masas de moldeo de poliamida consideradas.

Para determinar la resistencia a la hidrólisis o glicólisis de componentes para circuitos de refrigeración del vehículo, los componentes que van a investigarse se almacenan en, o se circulan con, etilenglicol puro a 120-135 ºC o mezcla de agua/etilenglicol a 120-135 ºC. Después de terminar el almacenamiento se determinan las presiones de rotura de los componentes y se realizan investigaciones ópticas referentes a la formación de fisuras. Cuanto más pequeño sea el deterioro de la presión de rotura del estado recién inyectado con respecto al estado almacenado, mayor es la resistencia a la hidrólisis o glicólisis del componente considerado.

Debido al aumento de potencia de los mecanismos impulsores de los vehículos, que conducen a mayores temperaturas del motor y, por tanto, también a temperaturas más altas en el sistema de refrigeración, aumenta la carga de componentes que conducen el agua de refrigeración y conduce a mayores requisitos referentes a las masas de moldeo de poliamida que van a usarse para su fabricación. Estos requisitos claramente mayores pueden no cumplirse parcialmente con las poliamidas alifáticas semicristalinas.

En este caso pueden usarse poliftalamidas semicristalinas semiaromáticas que cumplen los huecos de propiedades entre los termoplásticos técnicos y los plásticos de alto rendimiento. Destacan por una absorción de humedad más pequeña y más lenta, mejor resistencia química y mayores temperaturas de uso prolongado en comparación con las poliamidas alifáticas semicristalinas como la poliamida 6 y la poliamida 66 (Hellerich, Harsch, Haenle, "Werkstoff Führer Kunststoffe", Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 2004, 9ª edición, páginas 159 a 161).

Repercuten de forma desventajosa en el uso de las poliftalamidas semicristalinas semiaromáticas el precio más alto, la mayor densidad y la viscosidad del fundido claramente más alta en comparación con la poliamida 6 y la poliamida 66. Además, el punto de fusión significativamente elevado conduce a un procesamiento por moldeo por inyección menos rentable (Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 803-809).

El documento DE 202010002421U1 describe componentes moldeados por inyección o extruidos en el circuito de refrigeración del vehículo con estabilidad a la hidrólisis y/o glicólisis mejorada, basados en una mezcla de sustancias que contiene poliamida y/o copoliamida, fibras de vidrio con superficie de la sección transversal circular y un diámetro de filamento de 6 - 11 µm o fibras de vidrio con forma plana y superficie de la sección transversal no circular cuyo eje principal en sección transversal presenta una anchura en el intervalo de 6 - 40 µm y cuyo eje secundario en sección transversal presenta una anchura en el intervalo de 3 - 20 µm, y carbodiimida oligomérica o polimérica.

El documento EP 0 567 884 A1 describe poliamidas no reforzadas con fibra de vidrio estabilizadas contra la hidrólisis a altas temperaturas, especialmente en medio ácido, que contienen 0,1-5 % de una carbodiimida aromática polimérica referida a la poliamida.

Los copolímeros de olefinas con ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico pueden actuar de mejoradores del flujo en las masas de moldeo de poliamida en el proceso de moldeo por inyección. Así, en el documento WO2005/121249 A1 se describe que mezclas de al menos una poliamida termoplástica semicristalina con copolímeros de olefinas con ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico de alcoholes alifáticos, que no bajan de un MFI de 100 g/10 min, conducen en el proceso de moldeo por inyección a una reducción de la viscosidad de la masa fundida de las masas de moldeo según la invención fabricadas a partir de éstas (MFI = Melt Flow Index). El MFI sirve para la caracterización del flujo de una masa fundida de un termoplástico y está sujeto a las normas ISO 1133 o ASTM D 1238. El MFI (Melt Flow Index) o todos los datos referentes al MFI en el marco de la presente invención se refieren o se midieron o determinaron normalizadamente según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar mezclas de sustancias o masas de moldeo termoplásticas basadas en poliamida que presentaran una absorción de humedad y de medios reducida, una densidad más baja, una alta resistencia a productos químicos, especialmente a mezclas de agua y etilenglicol, a temperatura elevada, especialmente a temperaturas de 130 ºC y superiores, y además hicieran posible un procesamiento rentable.

La solución para el objetivo y, por tanto el objeto de la presente invención, es una mezcla de sustancias, también denominada masa de moldeo termoplástica, que contiene

A) 25 a 79,85 partes en peso de una o varias poliamidas o copoliamidas,
B) 0,05 a 10 partes en peso, preferiblemente 1 a 6 partes en peso, con especial preferencia 1,5 a 5 partes en peso, de copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático cuyo MFI según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg es mayor de 150 g/10 min,
C) 10 a 65 partes en peso, preferiblemente 15 a 50 partes en peso, con especial preferencia 20 a 35 partes en peso, de por lo menos una carga y sustancia de refuerzo, y
D) 0,05 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso, con especial preferencia 1 a 3 partes en peso, de carbodiimida oligomérica o polimérica y la suma de las partes en peso da 100, donde como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio.

Sorprendentemente, los componentes que se fabrican a partir de la mezcla de sustancias según la invención muestran una estabilidad a la hidrólisis claramente mejorada en comparación con el estado de la técnica, así como estabilidad a la glicólisis, preferiblemente cuando se trata de componentes en el circuito de refrigeración de un vehículo y especialmente cuando los componentes se exponen a agua y/o medio de glicol a temperaturas de más de 120 ºC.

En una forma de realización preferida, en las mezclas de sustancias según la invención además pueden estar contenidas adicionalmente dado el caso 0,05 a 5 partes en peso de otros aditivos E) y/o 0,05 a 5 partes en peso de modificadores de la resistencia al impacto F).

Pero la invención también se refiere al uso de esta mezcla de sustancias según la invención de

A) 25 a 79,85 partes en peso de una o varias poliamidas o copoliamidas,
B) 0,05 a 10 partes en peso, preferiblemente 1 a 6 partes en peso, con especial preferencia 1,5 a 5 partes en peso, de copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático cuyo MFI según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg es mayor de 150 g/10 min,
C) 10 a 65 partes en peso, preferiblemente 15 a 50 partes en peso, con especial preferencia 20 a 35 partes en peso, de por lo menos una carga y sustancia de refuerzo, y
D) 0,05 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso, con especial preferencia 1 a 3 partes en peso, de carbodiimida oligomérica o polimérica

donde la suma de las partes en peso da 100, y como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio, para la fabricación de componentes basados en poliamida, preferiblemente de componentes basados en poliamida para circuitos de refrigeración, con especial preferencia de componentes basados en poliamida en el circuito de

refrigeración del vehículo, especialmente preferiblemente de distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigeración, recipientes de expansión del agua de refrigeración, carcasas para termostatos, tubos de agua de refrigeración, carcasas para intercambiadores de calor o conectores del sistema de refrigeración.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para evitar la hidrólisis y/o glicólisis de componentes en el circuito de refrigeración del vehículo, caracterizado por que las poliamidas que van a utilizarse para la fabricación de estos componentes se utilizan en forma de una mezcla de sustancias según la invención.

La presente invención se refiere además al uso de carbodiimidas oligoméricas o poliméricas en combinación con un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático para evitar la hidrólisis y/o glicólisis en componentes basados en poliamida, preferiblemente de componentes basados en poliamida en circuitos de refrigeración, especialmente preferiblemente en componentes basados en poliamida en el circuito de refrigeración del vehículo.

Pero la presente invención también se refiere al uso de una mezcla de sustancias de por lo menos un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático y por lo menos una carbodiimida oligomérica o polimérica para la fabricación de componentes basados en poliamida estables a la hidrólisis y/o estables a la glicólisis, preferiblemente componentes basados en poliamida para circuitos de refrigeración, con especial preferencia para circuitos de refrigeración del vehículo.

Pero la presente invención también se refiere a la combinación de sustancias de por lo menos un copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático y por lo menos una carbodiimida oligomérica o polimérica.

Para la preparación del componente A), poliamidas, presente en la mezcla de sustancias según la invención se conocen una pluralidad de modos de proceder en los que, dependiendo del producto final deseado, se utilizan diferentes unidades estructurales monoméricas, distintos reguladores de cadena para ajustar un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores posteriormente previstos.

Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas que van a utilizarse en la mezcla de sustancias como componente A) transcurren preferiblemente la policondensación en la masa fundida. Según la invención, como policondensación también se entiende la polimerización hidrolítica de lactamas.

Según la invención, poliamidas preferidas son poliamidas semicristalinas o amorfas que pueden prepararse partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con por lo menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes. Como productos de partida se consideran preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, con especial preferencia ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, con especial preferencia tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los diaminodiciclohexilmetanos isoméricos diaminodiciclohexilpropanos, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos, especialmente ácido aminocaprónico o las lactamas correspondientes. Se incluyen copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

Se prefiere especialmente poliamida 6 o poliamida 66, de manera muy especialmente preferida se utiliza la poliamida 66 como componente A) en las mezclas de sustancias según la invención.

Además, pueden estar contenidas proporciones de masas de moldeo de poliamida recicladas y/o reciclados de fibra.

La poliamida presente como componente A) en la mezcla de sustancias según la invención presenta preferiblemente una viscosidad relativa (medida en una solución al 1 % en peso en m-cresol a 25 ºC) de 2,3 a 4,0, con especial preferencia de 2,7 a 3,5.

La mezcla de sustancias que va a utilizarse según la invención contiene copolímeros B) de al menos una olefina, preferiblemente una α-olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático, en el que el MFI del copolímero B) es mayor de 150 g / 10 min y preferiblemente mayor de 300 g / 10 min. En una forma de realización preferida, el copolímero B) está constituido por menos de 4 partes en peso, con especial preferencia por menos de 1,5 partes en peso y de manera muy especialmente preferida por 0 partes en peso de unidades estructurales monoméricas que contienen otros grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas.

Las olefinas adecuadas, preferiblemente α-olefinas, como constituyente de los copolímeros B) presentan preferiblemente entre 2 y 10 átomos de carbono y pueden estar sin sustituir 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. Olefinas especialmente preferidas son eteno y propeno, se prefiere muy especialmente

eteno.

También son adecuadas mezclas de las olefinas descritas.

En otra forma de realización preferida, los otros grupos funcionales reactivos del copolímero B), seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas, se introducen en el copolímero B) exclusivamente mediante las olefinas.

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

El copolímero B) se define además por el segundo constituyente, además de la olefina. Como segundo constituyente se utiliza éster de alquilo o éster de arilalquilo de ácido acrílico, cuyo grupo alquilo o arilalquilo está formado por 1-30 átomos de carbono. El grupo alquilo o arilalquilo puede a este respecto ser lineal o estar ramificado, así como contener grupos cicloalifáticos o aromáticos, además también puede estar sustituido con una o varias funciones 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 basa en el oligoetilenglicol u oligopropilenglicol con solo un grupo hidroxilo y como máximo 30 átomos de C.

El grupo alquilo o grupo arilalquilo de éster de ácido acrílico puede seleccionarse preferiblemente 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. También se prefieren especialmente grupos alquilo ramificados que, en comparación con grupos alquilo lineales del mismo número de átomos de carbono, conducen a una temperatura de transición vítrea T_G más baja.

Según la invención se prefieren especialmente copolímeros B) en los que la olefina se copolimeriza con éster (2-etil)hexílico de ácido acrílico. También son adecuadas las mezclas de los ésteres de ácido acrílico descritos.

A este respecto se prefiere el uso de más de 60 partes en peso, con especial preferencia más de 90 partes en peso, y de manera muy especialmente preferida el uso de 100 partes en peso de éster (2-etil)hexílico de ácido acrílico referido a la cantidad total de ésteres de ácido acrílico en el copolímero B).

En otra forma de realización preferida, los otros grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende epóxidos, oxetanos, anhídridos, imidas, aziridinas, furanos, ácidos, aminas, oxazolinas del copolímero B) se introducen en el copolímero (B) exclusivamente mediante los ésteres de ácido acrílico.

El contenido de ésteres de ácido acrílico en el copolímero B) se encuentra entre 10 y 50 partes en peso, preferiblemente entre 25 y 45 partes en peso.

La mezcla de sustancias que va a utilizarse según la invención contiene por lo menos una carga y sustancia de refuerzo C), donde como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio.

Como carga o sustancia de refuerzo también pueden, por tanto, utilizarse mezclas de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo diferentes. Se prefiere utilizar cargas y/o sustancias de refuerzo de la serie talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o cargas fibrosas y/o sustancias de refuerzo basadas en fibras de carbono y/o fibras de vidrio. Se prefiere utilizar especialmente cargas en partículas minerales basadas en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio.

De manera muy especialmente preferida, se utilizan cargas en partículas minerales basadas en talco, wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio.

Además, también se utilizan con especial preferencia cargas minerales aciculares. Por cargas minerales con forma de aguja se entiende según la invención una carga mineral con carácter con forma de aguja fuertemente marcado. Como ejemplo son de mencionar wollastonitas con forma de aguja. Este mineral presenta preferiblemente una relación longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, con especial preferencia de 3:1 a 19:1, especialmente preferiblemente de 4:1 a 12:1. El tamaño medio de partícula de los minerales con forma de aguja según la invención se encuentra preferiblemente a menos de 20 μm, con especial preferencia a menos de 15 μm, especialmente preferiblemente a menos de 10 μm, determinado con un granulómetro CILAS.

Como ya se describe anteriormente, la carga y/o sustancia de refuerzo puede estar modificada, dado el caso, superficialmente, por ejemplo con un agente adherente o sistema de agentes adherentes preferiblemente basado en silano. Sin embargo, el tratamiento previo no es obligatoriamente necesario. Especialmente en el uso de fibras de vidrio también pueden usarse, adicionalmente a los silanos, dispersiones poliméricas, formadores de película,

ramificadores y/o coadyuvantes del procesamiento de fibra de vidrio.

Las fibras de vidrio que van a utilizarse según la invención pueden o bien presentar una superficie de la sección transversal circular y un diámetro de filamento de 6 y 18 µm, preferiblemente entre 9 y 15 µm, o bien una forma plana y superficie de la sección transversal no circular cuyo eje principal en sección transversal posee una anchura en el intervalo de 6 - 40 µm y cuyo eje secundario en sección transversal posee una anchura en el intervalo de 3 - 20 µm. La fibra de vidrio puede seleccionarse del grupo de fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio S y/o fibras de vidrio R.

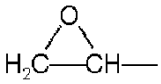
Las fibras de vidrio pueden añadirse como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o trituradas. Las fibras pueden preverse de un sistema de ensimaje adecuado que contiene, entre otras cosas, preferiblemente agente adherente, especialmente basado en silano.

Agentes adherentes habituales basados en silano para el tratamiento previo son compuestos de silano, por ejemplo, de fórmula general (I)

$$(X\text{-}(CH_2)_q)_k\text{-}Si\text{-}(O\text{-}C_rH2_{r+1})_{4-k} \qquad (I)$$

en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X representa NH_2-, HO- o



q representa un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4,

r representa un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2,

k representa un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1.

Los agentes adherentes preferidos son compuestos de silano del grupo aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltrietoxisilano, aminobutiltrietoxisilano, así como los silanos correspondientes que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

Para la provisión de las cargas, los compuestos de silano se utilizan preferiblemente en general en cantidades del 0,05 al 2% en peso, preferiblemente 0,25 al 1,5% en peso y especialmente 0,5 al 1% en peso, referido a la carga mineral para el recubrimiento superficial.

Las cargas en partículas pueden presentar, debido al procesamiento para dar la masa de moldeo o el cuerpo moldeado, en la masa de moldeo o en el cuerpo moldeado un valor d97 o d50 más pequeño que el de las cargas originariamente utilizadas. Las fibras de vidrio pueden presentar, debido al procesamiento para dar la masa de moldeo o el cuerpo moldeado, en la masa de moldeo o en el cuerpo moldeado distribuciones de longitudes más cortas que las originariamente utilizadas.

La mezcla de sustancias según la invención, pero también la combinación de sustancias según la invención de los componentes B) y D), contiene como carbodiimida oligomérica o polimérica por lo menos una carbodiimida alifática, alicíclica o aromática D), que se representa preferiblemente por la siguiente fórmula química (II)

$$R_1\text{—}[N{=}C{=}N\text{—}R_3]_n\text{—}R_2 \qquad (II)$$

donde R_1 y R_2 representan respectivamente, independientemente entre sí, un grupo químico funcional, preferiblemente representan respectivamente, independientemente entre sí, un resto isocianato o un resto isocianato bloqueado, R_3 simboliza un grupo alifático, alicíclico o aromático y n significa un número entero de 3 a 5000, preferiblemente 4 a 2000, con especial preferencia de 5 a 1000

Grupos R_3 preferiblemente adecuados son radicales divalentes de 2,6-diisopropilbenceno, naftalina, 3,5-dietiltolueno, 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilenfenilo), 4,4'-metilen-bis(2-etil-6-metilfenilo), 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilfenilo), 4,4'-metilen-bis(2-etil-5-metilciclohexilo), 2,4,6-triisopropilfenilo, n-hexano, ciclohexano, diciclohexilmetano, metilciclohexano y similares.

Grupos R_1 y R_2 terminales preferidos son isocianatos, que se caracterizan por un grupo NCO libre, e isocianatos bloqueados, a cuyos grupos NCO se añadieron moléculas reactivas como aminas secundarias, oximas, lactamas,

ésteres o compuestos ácidos de H como fenoles y cuyos grupos NCO pueden liberarse de nuevo, por ejemplo, mediante calentamiento.

Las carbodiimidas oligoméricas o poliméricas que van a utilizarse según la invención pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo los productos Stabaxol P® de Rhein Chemie GmbH.

En una forma de realización preferida, en la mezcla de sustancias según la invención además pueden estar contenidos aditivos E) habituales, adicionalmente a los componentes poliamida A), copolímero B), carga y sustancias de refuerzo C) y policarbodiimida D).

Aditivos E) preferidos en el sentido de la presente invención son estabilizadores, antiestáticos, coadyuvantes de flujo, agentes de desmoldeo, aditivos de protección contra el fuego, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, colorantes, pigmentos, ramificadores, extensores de cadena o aditivos para elevar las conductividades eléctricas. Los aditivos mencionados y otros adecuados se describen, por ejemplo, en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1989 y en Plastics Additives Handbook, 5ª Edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001. Los aditivos pueden utilizarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

Estabilizadores preferidos son estabilizadores térmicos y estabilizadores de UV. Como estabilizadores se utilizan preferiblemente halogenuros de cobre (I), preferiblemente cloruros, bromuros, yoduros junto con halogenuros de metales alcalinos, preferiblemente halogenuros de sodio, potasio y/o litio, fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, fosfitos, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos o sus mezclas.

Como pigmentos o colorantes se utilizan preferiblemente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, negro de humo, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas.

Como agentes de nucleación se utilizan preferiblemente fenilfosfinato de sodio o calcio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como preferiblemente talco.

Como lubricantes y agentes de desmoldeo se utilizan preferiblemente ceras de ésteres, tetraestearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga, con especial preferencia ácido esteárico o ácido behénico y ésteres, sus sales, especialmente preferiblemente estearato de Ca o Zn, así como derivados de amida, preferiblemente etilen-bis-estearilamida o ceras montana, preferiblemente mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

Como plastificantes se utilizan preferiblemente éster dioctílico de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Como aditivos para aumentar la conductividad eléctrica se utilizan preferiblemente negros de humo, negros de humo conductores, fibrillas de carbono, fibras de grafito y de carbono de escala nanométrica, grafito, polímeros conductores, fibras metálicas, así como otros aditivos habituales para aumentar la conductividad eléctrica. Como fibras de escala nanométrica se utilizan preferiblemente los denominados “nanotubos de carbono de pared simple” o “nanotubos de carbono de pared múltiple” (por ejemplo, de la empresa Hyperion Catalysis).

En una forma de realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a una mezcla de sustancias, así como a un componente fabricado a partir de la misma para circuitos de refrigeración, preferiblemente para circuitos de refrigeración del vehículo que contiene

A) 20 a 79,8 partes en peso de una o varias poliamidas o copoliamidas,
B) 0,05 a 10 partes en peso de copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático cuyo MFI según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg es mayor de 150 g/10 min,
C) 10 a 65 partes en peso de por lo menos una carga y sustancia de refuerzo,
D) 0,05 a 10 partes en peso de carbodiimida oligomérica o polimérica, y
E) 0,05 a 5 partes en peso de otros aditivos, donde como aditivos se utilizan fibras de escala nanométrica, preferiblemente nanotubos de carbono de pared simple o nanotubos de carbono de pared múltiple,

y la suma de las partes en peso da 100, donde como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio.

En otra forma de realización preferida alternativa, en las masas de moldeo de poliamida además pueden estar contenidas, adicionalmente a los componentes A) y B), C), D) y E) o en lugar de E), dado el caso F) 0,001 a 80 partes en peso, con especial preferencia 1 a 10 partes en peso de al menos un modificador de la resistencia al impacto. Los modificadores de la resistencia al impacto que van a utilizarse como componente F) también se designan frecuentemente modificadores de elastómeros, elastómero, modificador o caucho.

En el caso de los modificadores de la resistencia al impacto se trata preferiblemente de copolímeros, donde se excluyen las copoliamidas, que están compuestos preferiblemente de al menos dos monómeros de la serie etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno o acrilonitrilo.

Los polímeros de este tipo se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Tomo 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406, y en la monografía de C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

A continuación se presentan algunos de los modificadores de la resistencia que van a utilizarse preferiblemente según la presente invención.

Tipos preferidos de aquellos elastómeros que van a utilizarse como modificadores de la resistencia al impacto son los llamados cauchos de etileno-propileno (EPM) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

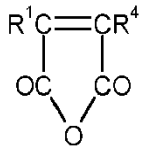
Los cauchos EPM no tienen en general prácticamente ningún doble enlace más, mientras que los cauchos EPDM pueden presentar 1 a 20 dobles enlaces por 100 átomos de C.

Como monómeros diénicos para cauchos EPDM se utilizan preferiblemente dienos conjugados como isopreno o butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C 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 como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y diciclopentadieno, así como alquenilnorbornenos como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos 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 diciclopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos EPDM asciende preferiblemente a 0,5 al 50, especialmente 1 al 8 % en peso, referido al peso total del caucho.

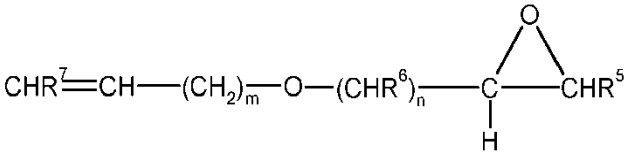
Los cauchos EPM o EPDM también pueden estar preferiblemente injertados con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Aquí son de mencionar preferiblemente anhídrido de ácido maleico.

En los cauchos además pueden estar contenidos adicionalmente ácidos dicarboxílicos, preferiblemente ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, preferiblemente ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácido dicarboxílico o monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan a la mezcla monomérica en el caucho preferiblemente mediante la adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico o epoxi de fórmulas generales (III) o (IV) o (V) o (VI)

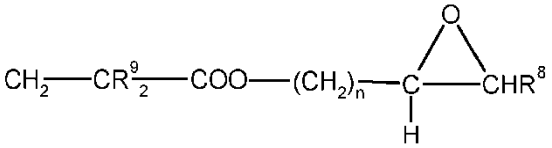
$$R^1C(COOR^2)=C(COOR^3)R^4 \qquad (III)$$



(IV)



(V)



(VI)

donde

R^1 a R^9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

m un número entero de 0 a 20, y

n es un número entero de 0 a 10.

Los restos R^1 a R^9 significan preferiblemente hidrógeno, donde 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.

Según la invención, compuestos preferidos de fórmulas (III), (IV) y (VI) son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, preferiblemente acrilato de t-butilo. Aunque los últimos no presentan grupos carboxilo libre, se aproximan en su comportamiento a los ácidos libres y, por lo tanto, se designan monómeros con grupos carboxilo latentes.

Los copolímeros están constituidos preferiblemente por 50 a 98 partes en peso de etileno, 0,1 a 20 partes en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen grupos anhídrido de ácido.

Además, también pueden utilizarse éster vinílico y éter vinílico como comonómeros.

Los copolímeros de etilo anteriormente descritos pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, preferiblemente mediante copolimerización estadística a alta presión y elevada temperatura. Procedimientos correspondientes son en general conocidos.

También son elastómeros preferidos polímeros en emulsión, su preparación se describe, por ejemplo, por Blackley en la monografía "Emulsion Polymerisation". Los emulsionantes y catalizadores que pueden usarse son en sí conocidos.

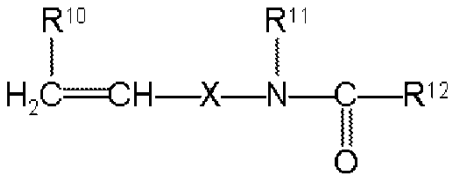
En principio pueden utilizarse elastómeros homogéneamente construidos o bien aquellos con una estructura de envuelta. La síntesis tipo envuelta se determina mediante la serie de adición de monómeros individuales; la morfología de los polímeros también está influida por esta serie de adición.

Solo representativamente, como monómeros para la preparación de la pieza de caucho es aquí de mención los elastómeros butadieno e isopreno, así como sus mezclas. Estos monómeros pueden copolimerizarse con otros monómeros, preferiblemente estireno, acrilonitrilo.

La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 ºC) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una capa media (en elastómeros con estructura de más de dos envolturas); en elastómeros de varias envolturas varias envolturas también pueden estar constituidas por una fase de caucho.

Si además de la fase de caucho todavía participan uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20 ºC) en la estructura del elastómero, entonces éstos se preparan en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno o p-metilestireno como monómero principal. Además, aquí también pueden utilizarse proporciones más bajas de otros comonómeros.

En algunos casos ha resultado ventajoso utilizar polímeros en emulsión que presentan en la superficie grupos reactivos. Los grupos de este tipo son preferiblemente grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida, así como grupos funcionales que pueden introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general (VII)



(VII)

donde los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

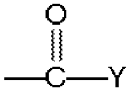
R^{10} hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_4,

R^{11} hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo arilo, especialmente fenilo,

R^{12} hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{10}, un grupo arilo C_6 a C_{12} o $-OR^{13}$

R^{13} un grupo alquilo C_1 a C_8 o grupo arilo C_6 a C_{12} que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos que contienen O o N,

X un enlace químico, un grupo alquileno C_1 a C_{10}, un grupo arileno C_6 a C_{12} o



Y O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquileno C_1 a C_{10} o un grupo arileno C_6 a C_{12}.

Los monómeros de injerto descritos en el documento EP 0 208 187 A2 también son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como otros ejemplos también son de mencionar acrilamida, metacrilamida y sustituidos.

Además, las partículas de la fase de caucho también pueden estar reticuladas. Como monómero de acción reticulante pueden utilizarse preferiblemente buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, así como los compuestos descritos en el documento EP 0 050 265 A1.

Además, también pueden usarse los llamados monómeros de injerto reticulante (graftlinking monomers), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables que reaccionan en la polimerización con diferentes velocidades. Preferiblemente se usan aquellos compuestos en los que se polimeriza al menos un grupo reactivo con velocidad aproximadamente igual a la de los restantes monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) se polimeriza (polimerizan), por ejemplo, claramente más lentamente. Las diferentes velocidades de polimerización traen consigo una determinada proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se injerta en un caucho tal otra fase, entonces reaccionan los dobles enlaces presentes en el caucho al menos parcialmente con el monómero de injerto con la formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está unida al menos parcialmente mediante enlaces químicos con la base de injerto.

Monómeros de injerto reticulante preferidos son monómeros que contienen grupos alilo, con especial preferencia éster alílico de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, especialmente preferiblemente maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además, hay una pluralidad de otros monómeros de injerto reticulante adecuados; para más detalles se remite, por ejemplo, a los documentos US-A 4148846 y US-A 4 327 201.

A continuación se citan algunos polímeros en emulsión preferidos según la invención. Inicialmente son de mencionar aquí polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envoltura externa que tienen la siguiente estructura:

Tabla 1

Tipo	Monómero para el núcleo	Monómero para la envoltura
1	buta-1,3-dieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo	estireno, acrilonitrilo
2	como 1, pero con uso conjunto de reticulantes	como 1
3	como 1 o 2	buta-1, 3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
4	como 1 o 2	como 1 o 2, pero con uso conjunto de monómeros con grupos reactivos como se describe en el presente documento
5	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o	primera envoltura de monómero como se describe en 1 y
	sus mezclas	2 para el núcleo
		segunda envoltura como se describe en 1 o 4 para la envoltura

En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias envolturas también pueden utilizarse elastómeros homogéneos, es decir, de una envoltura, de buta-1,3-dieno, isopreno o sus copolímeros. Estos productos también pueden prepararse mediante el uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

Ejemplos de polímeros en emulsión preferidos son polímeros de injerto con un núcleo interno de o basado en butadieno y una envoltura externa de los copolímeros previamente mencionados.

Los elastómeros descritos también pueden prepararse mediante otros procedimientos habituales, preferiblemente mediante polimerización en suspensión. También se prefieren cauchos de silicona como se describe en los documentos DE 3 725 576 A1, EP 0 235 690 A2, DE 3 800 603 A1 y EP 0 319 290 A1.

Evidentemente, también pueden utilizarse mezclas de los tipos de caucho previamente citados.

Según la invención, especialmente se prefiere utilizar como componente F) modificadores de la resistencia al impacto de tipo EPM o EPDM.

Para aclaración, es de señalar que por el marco de la invención están comprendidas todas las definiciones y parámetros citados, mencionados en general o en intervalos preferidos, en combinaciones discrecionales.

También es objetivo de la presente solicitud el uso de las mezclas de sustancias según la invención en el moldeo por inyección, incluidos los procedimientos especiales GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección

de agua) y PIT (técnica de inyección de proyectiles), en el procedimiento de extrusión en la extrusión de perfiles, en el moldeo por soplado, con especial preferencia moldeo por extrusión-soplado estándar, procedimiento de moldeo por extrusión-soplado 3D o moldeo por aspiración-soplado o para la fabricación de piezas moldeadas.

Los procedimientos según la invención para la fabricación de piezas moldeadas mediante extrusión o moldeo por inyección trabajan a temperaturas de la masa fundida en el intervalo de 230 a 330 ºC, preferiblemente de 250 a 300 ºC, así como dado el caso adicionalmente a presiones de como máximo 2500 bar, preferiblemente a presiones de como máximo 2000 bar, con especial preferencia a presiones de como máximo 1500 bar y de manera muy especialmente preferida a presiones de como máximo 750 bar.

El procedimiento de moldeo por inyección destaca por que la materia prima, preferiblemente en forma granulada, se funde (plastifica) en una cavidad cilíndrica calentada y se inyecta como masa de inyección a presión en una cavidad térmicamente acondicionada. La pieza de moldeo por inyección se desmoldea después de enfriarse (solidificar) la masa.

Se diferencia

1. Plastificación / Fundido

2. Fase de inyección (proceso de llenado)

3. Fase de mantenimiento de presión (debido a la contracción térmica en la cristalización)

4. Desmoldeo.

Una máquina de moldeo por inyección está constituida por una unidad de cierre, la unidad de inyección, el accionador y el control. A la unidad de cierre pertenecen placas portamoldes fijas y móviles para el molde, una placa frontal, así como columnas y el accionador de la placa portamoldes para el molde móvil (articulación de palancas articuladas o unidad de cierre hidráulico).

Una unidad de inyección comprende el cilindro eléctricamente calefactable, el accionador del husillo (motor, engranaje) y la hidráulica para desplazar el husillo y la unidad de inyección. El objetivo de la unidad de inyección consiste en fundir, dosificar, inyectar el polvo o el gránulo y aplicar presión de mantenimiento (debido a la contracción). El problema del reflujo de la masa fundida dentro del husillo (flujo de fuga) se resuelve mediante válvulas de retención.

Entonces, en el molde de moldeo por inyección, la masa fundida que entra se separa, se enfría y, por tanto, se fabrica el componente que va fabricarse. Para esto siempre son necesarias dos mitades de molde. En el moldeo por inyección se diferencian los siguientes complejos funcionales:

- Sistema de canales de colada
- Insertos de moldeo
- Ventilación
- Retención de la máquina y de fuerzas
- Sistema de desmoldeo y transmisión de movimiento
- Acondicionamiento térmico

Los procedimientos especiales de moldeo por inyección GIT (técnica de inyección de gas), WIT (técnica de inyección de agua) y técnica de inyección de proyectiles (PIT) son procedimientos de moldeo por inyección especializados para la fabricación de piezas huecas. Una diferencia con respecto al moldeo por inyección estándar consiste en una etapa de trabajo especial hacia el final de la fase de llenado del molde o después de un llenado parcial definido del molde de fundición. En la etapa de trabajo específica del procedimiento, se inyecta un medio de proceso mediante un llamado inyector en el núcleo fundido de la preforma para formar una cavidad. A este respecto se trata de gas - generalmente nitrógeno - en el caso de GIT y agua en el. En el caso de PIT se inyecta un proyectil en el núcleo fundido y de esta manera se forma una cavidad.

A diferencia del moldeo por inyección, en la extrusión se utiliza hebra de plástico moldeada continua, aquí una poliamida, en la prensa extrusora, donde la prensa extrusora es una máquina para la fabricación de aglomerados termoplásticos. Se diferencian

Prensa extrusora de un solo husillo y prensa extrusora de doble husillo, así como los subgrupos respectivos de prensa extrusora de un solo husillo convencional, prensa extrusora de un solo husillo transportadora, prensa extrusora de doble husillo contrarrotativa y prensa extrusora de doble husillo rotativa.

Perfiles en el sentido de la presente invención son partes (componentes) que a lo largo de su longitud entera presentan una sección transversal idéntica. Pueden fabricarse en el procedimiento de extrusión de perfiles. Las etapas de procedimiento fundamentales del procedimiento de extrusión de perfiles son:

1. Plastificación y provisión de la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,

2. Extrusión de la hebra de masa fundida termoplástica a través de un manguito de calibrado que presenta la sección transversal del perfil que va a extruirse,

3. Enfriamiento del perfil extruido en una mesa de calibrado,

4. Transporte hacia adelante del perfil con una extracción detrás de la mesa de calibrado,

5. Corte del perfil continuo previo en un sistema de corte,

6. Recogida de los perfiles cortados en una mesa de recogida.

Una descripción de la extrusión de perfiles de poliamida 6 y poliamida 66 se realiza en Kunststoff-Handbuch 3/4, Polyamide, Carl Hanser Verlag, Múnich 1998, página 374-384.

Los procedimientos de moldeo por soplado en el sentido de la presente invención son preferiblemente moldeo por extrusión-soplado estándar, moldeo por extrusión-soplado 3D, moldeo por aspiración-soplado y la coextrusión secuencial.

Las etapas de procedimiento fundamentales del moldeo por extrusión-soplado estándar son según (Thielen, Hartwig, Gust, “Blasformen von Kunststoffhohlkorpern” Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, páginas 15 a 17):

1. Plastificación y provisión de la masa fundida termoplástica en una prensa extrusora,

2. Desviación de la masa fundida en un movimiento de flujo perpendicular hacia abajo y el moldeo de una “preforma” de masa fundida tubular,

3. Encerrar la preforma suspensa libremente por debajo de la cabeza por un molde generalmente constituido de dos mitades de envoltura, el molde de moldeo por soplado,

4. Inserción de un mandril de soplado o de una espiga(s) de soplado (dado el caso varias),

5. Soplar la preforma plástica contra la pared enfriada del molde de moldeo por soplado, donde el plástico se enfría, endurece y adopta la forma definitiva de la pieza moldeada,

6. Abril el molde y desmoldear la parte moldeada por soplado

7. Eliminar los “residuos de trozos de metal” rebosados en ambos extremos de la pieza moldeada por soplado.

Pueden seguir otras etapas de procesamiento posterior.

Mediante el moldeo por extrusión-soplado estándar pueden fabricarse componentes con geometría compleja y curvaturas multiaxiales. No obstante, se obtienen piezas moldeadas que contienen una gran proporción de material en exceso rebosado y presentan en grandes zonas un cordón de soldadura.

Por tanto, en el moldeo por extrusión-soplado 3D, también denominado moldeo por soplado 3D, para evitar los cordones de soldadura y para reducir la utilización de material, se deforma una preforma adaptada en su diámetro a la sección transversal del artículo y se manipula con dispositivos especiales y luego se incorpora directamente en la cavidad de moldeo por soplado. Los bordes de rebose restantes se reducen, por tanto, a un mínimo en los extremos del artículo (Thielen, Hartwig, Gust, “Blasformen von Kunststoffhohlkörpern” Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 117-122).

En el moldeo por aspiración-soplado, también denominado aspiración-soplado, la preforma se transporta directamente de la boquilla de la cabeza tubular al molde de soplado cerrado y se “aspira” mediante una corriente de aire a través del molde de soplado. Después de salir del extremo inferior de la preforma del molde de soplado, éste se presiona por arriba y por abajo mediante elementos de cierre, y le sigue el proceso de soplado y enfriamiento (Thielen, Hartwig, Gust, “Blasformen von Kunststoffhohlkörpern”, Carl Hanser Verlag, Múnich 2006, página 123).

La presente invención también se refiere, en consecuencia, a piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que pueden obtenerse mediante extrusión, extrusión de perfiles, moldeo por soplado, con especial preferencia moldeo por extrusión-soplado estándar, procedimientos de moldeo por extrusión-soplado 3D, procedimientos de moldeo por aspiración-soplado y coextrusión secuencial o moldeo por inyección de las mezclas de sustancias según la invención.

La presente invención también se refiere, por lo tanto, al uso de las mezclas de sustancias según la invención en componentes, tratándose de piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que se obtienen mediante moldeo por inyección, extrusión, extrusión de perfiles o moldeo por soplado, especialmente mediante moldeo por inyección.

Pero la presente invención también se refiere a las piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que pueden obtenerse a partir de las mezclas de sustancias según la invención en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, informática, en el deporte, en la medicina, en el hogar, en la industria de la construcción o en la industria del entretenimiento.

Pero la presente invención también se refiere al uso de estas piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados como componentes conductores de aire, componentes conductores de agua de refrigeración, componentes conductores de aceite, tubos o recipientes conductores de otros medios, depósitos para combustible o depósitos para aceite.

Pero la presente invención también se refiere al uso de cualquier componente conductor de agua de refrigeración en el vehículo como distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigeración, recipientes de expansión del agua de refrigeración, carcasas para termostatos, tubos de agua de refrigeración, carcasas para intercambiadores de calor o conectores del sistema de refrigeración.

Ejemplos

Para comprobar las mejoras descritas según la invención se fabricaron inicialmente masas de moldeo de plástico correspondientes mediante combinación. Los componentes individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 26 Mega Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Alemania) a temperaturas entre 280 y 320 ºC, se descargaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granularon.

A partir de las masas de moldeo se fabricaron probetas de ensayo en una máquina de moldeo por inyección para las pruebas mecánicas. En las probetas de ensayo obtenidas se realizaron las siguientes pruebas: ensayo de flexión según ISO 178, ensayo de impacto según Izod ISO 180 1U.

Para evaluar la resistencia a la hidrólisis se determinó el cambio de la resistencia al impacto IZOD según ISO 180 1U, de la resistencia a la flexión y del alargamiento de las fibras exteriores a fuerza máxima, respectivamente, a temperatura ambiente.

Para esto, las probetas de ensayo se almacenaron en un autoclave a 130 ºC en una mezcla 1:1 (vol.) de etilenglicol/agua durante 42 días. Las probetas se enjuagaron después del almacenamiento con agua desmineralizada, se secaron y a continuación se probaron en el ensayo de flexión según ISO 178 o en el ensayo de impacto según Izod ISO 180 1U. Para determinar los valores iniciales, el ensayo de flexión según ISO 178 y el ensayo de impacto según Izod ISO 180 1U se realizaron en el estado de probetas recién inyectadas en el estado sin almacenar.

La comparación 1 no contuvo ni copolímeros B) ni carbodiimidas poliméricas D). La comparación 2 contuvo copolímeros B) según el documento WO2005/121249 A1. La comparación 3 contuvo carbodiimidas poliméricas según los documentos EP 0 567 884 y DE 202010002421U1.

Las probetas de ensayo del Ejemplo 1 según la invención muestran una clara mejora de la resistencia al impacto IZOD según ISO 180 1U, de la resistencia a la flexión y del alargamiento de las fibras exteriores después del almacenamiento en autoclave a 130 ºC en una mezcla 1:1 (vol.) de etilenglicol/agua durante 42 días en comparación con las comparaciones 1, 2, 3.

Tabla 2: Ejemplos de realización

En la siguiente tabla se especifican las cantidades de sustancias de utilización en partes en peso y los efectos según la invención.

		Comparación 1	**Comparación 2**	**Comparación 3**	**Comparación 1**
Poliamida 66 1)	[%]	67,6	66,1	61,6	64,1
Fibra de vidrio	[%]	30	30	30	30
Copolímero de etileno-acrilato3	[%]			6	2
Policarbodiimida 4)	[%]		1,5		1,5
Aditivos	[%]	2,4	2,4	2,4	2,4
Temperatura de la masa Moldeo por inyección	[ºC]	290	290	290	290
Temperatura del molde Moldeo por inyección	[ºC]	80	80	80	80
Resistencia al impacto Izod ISO 180 1U, recién inyectada	[kJ/m^2]	76	82	74	80
Resistencia al impacto Izod ISO 180 1U, después de 42 días de almacenamiento	[kJ/m^2]	30	36	25	42
Resistencia a la flexión, recién inyectada	[MPa]	280	283	249	267
Resistencia a la flexión, después de 42 días de almacenamiento	[MPa]	45	60	48	67
Alargamiento de las fibras exteriores, recién inyectada	[%]	4,3	4,5	4,2	4,6
Alargamiento de las fibras exteriores, después de 42 días de almacenamiento	[%]	1,6	2,2	1,8	2,7

1) Poliamida 66 lineal con una viscosidad relativa en solución a 25 ºC en una solución al 1 % en peso en meta-cresol de 3,0 de Radici, Italia
2) Fibra de vidrio CS 7997 EC10 de Lanxess Deutschland GmbH
3) Copolímero de eteno y éster 2-etilhexílico de ácido acrílico con una proporción de eteno del 63 % en peso y un MFI de 550
4) Stabaxol® P100 de Rhein Chemie GmbH
5) Como otros aditivos están contenidos: Estabilizador térmico Yoduro de cobre (300 a 400 ppm) en mezcla con bromuro de potasio (800 a 1000 ppm), aproximadamente 0,2 % Coadyuvante de desmoldeo (cera de amida o cera de éster montana), 0,2 a 0,8 % de negro (negro de humo, nigrosina) y aproximadamente 200 ppm de microtalco como agente de nucleación. Los aditivos pueden utilizarse en forma de concentrados que contienen poliamida, las llamadas mezclas madre.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de sustancias que contiene

A) 25 a 79,85 partes en peso de una o varias poliamidas o copoliamidas,
B) 0,05 a 10 partes en peso de copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático cuyo MFI según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg es mayor de 150 g/10 min,
C) 10 a 65 partes en peso de por lo menos una carga y una sustancia de refuerzo, y
D) 0,05 a 10 partes en peso de carbodiimida oligomérica o polimérica,

donde la suma de las partes en peso da 100, donde como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio.

2. Mezcla de sustancias según la reivindicación 1, **caracterizada por que** además se utilizan

E) 0,05 a 5 partes en peso de otros aditivos.

3. Mezcla de sustancias según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada por que** además se utilizan

F) 1 a 10 partes en peso de al menos un modificador de elastómero.

4. Mezcla de sustancias según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** como carbodiimida oligomérica o polimérica se utilizan carbodiimidas alifáticas, alicíclicas o aromáticas que se representan por la fórmula (II)

$$R_1-\left[N=C=N-R_3\right]_n-R_2 \qquad \text{(II)}$$

donde

R_1 y R_2 representan respectivamente, independientemente entre sí, un grupo químico funcional
R_3 simboliza un grupo alifático, alicíclico o aromático y
n significa un número entero de 3 a 1000.

5. Mezcla de sustancias según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** como aditivos se utilizan estabilizadores, antiestáticos, coadyuvantes de flujo, agentes de desmoldeo, aditivos de protección contra el fuego, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, colorantes, pigmentos, ramificadores, extensores de cadena o aditivos para elevar la conductividad eléctrica.

6. Uso de una mezcla de sustancias de

A) 25 a 79,85 partes en peso de una o varias poliamidas o copoliamidas,
B) 0,05 a 10 partes en peso de copolímero de al menos una olefina y al menos un éster de ácido acrílico de un alcohol alifático cuyo MFI según ISO 1133 a 190 ºC y un peso de prueba de 2,16 kg es mayor de 150 g/10 min,
C) 10 a 65 partes en peso de por lo menos una carga y una sustancia de refuerzo, y
D) 0,05 a 10 partes en peso de carbodiimida oligomérica o polimérica

donde la suma de las partes en peso da 100 y como carga y sustancia de refuerzo se utilizan fibras de vidrio, para la fabricación de componentes a base de poliamida.

7. Uso según la reivindicación 6, **caracterizado por que** en el caso de los componentes se trata de piezas moldeadas, cuerpos moldeados o productos semiacabados que se obtienen mediante moldeo por inyección, extrusión, extrusión de perfiles o moldeo por soplado.

8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado por que** las piezas moldeadas, los cuerpos moldeados o los productos semiacabados se utilizan en las industrias automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, informática, en el deporte, en la medicina, en el hogar, en la industria de la construcción o en la industria del entretenimiento.

9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado por que** en el caso de las piezas moldeadas, los cuerpos moldeados o los productos semiacabados se trata de componentes conductores de aire, componentes conductores de agua de refrigeración, componentes conductores de aceite, tubos o recipientes conductores de otros medios, depósitos para combustible o depósitos para aceite.

10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en el caso de los componentes del circuito de refrigeración de un vehículo se trata de distribuidores de agua de refrigeración, depósitos de agua de refrigeración, recipientes de expansión del agua de refrigeración, carcasas para termostatos, tubos de agua de refrigeración,

intercambiadores de calor o conectores del sistema de refrigeración.