

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 951**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2016** **E 16194568 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** **EP 3312238**

54 Título: **Mezclas de polímeros que contienen poli(tereftalato de butileno) y piezas moldeadas a partir de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2020

73 Titular/es:

CLICKPLASTICS AG (100.0%)
Robert-Bosch-Strasse 32a
64625 Bensheim, DE

72 Inventor/es:

EBERLE, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 737 951 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

Mezclas de polímeros que contienen poli(tereftalato de butileno) y piezas moldeadas a partir de las mismas

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros que contienen poli(tereftalato de butileno) (PBT) como constituyente principal y al uso de las mezclas de polímeros para la fabricación de piezas moldeadas, especialmente carcasas. La presente invención se refiere además a las piezas moldeadas, sobre todo carcasas, especialmente para el campo automovilístico-eléctrico. La invención también se refiere a carcasas de sensores fabricadas a partir de las mezclas de polímeros o carcasas de clavijas, conectores y sistemas de conectores. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de mezclas de polímeros y de los productos fabricados a partir de las mismas.

Especialmente en el campo del equipamiento automovilístico, especialmente para piezas moldeadas para los componentes eléctricos de a bordo, sin embargo no se limita a este área, existe una necesidad continua de plásticos que posean excelentes propiedades mecánicas, que sigan siendo duraderos, que presenten una excelente procesabilidad y retengan en gran medida su perfil de propiedades también en condiciones extremas, como por ejemplo temperaturas bajas y altas.

Para la protección de piezas eléctricas o mecánicas se utilizan carcasas como piezas moldeadas, es decir, envolturas externas. Las carcasas son constituyentes de distintos sistemas. Por ejemplo, los denominados conectores consisten en uno o varios contactos para la conexión de conectores, en los que los contactos están rodeados por una carcasa de plástico. Pero generalmente también se incorporan sensores, es decir, detectores que miden valores físicos, en una carcasa adecuada para el montaje.

Especialmente los requisitos de conectores o sistemas de conectores han aumentado continuamente en las últimas décadas. Así, ha aumentado considerablemente el número de conectores que se encuentran en un vehículo. En un turismo moderno se pueden encontrar más de 1000 conectores. Los requisitos de calidad para estos han aumentado considerablemente. No es aceptable un fallo de un circuito eléctrico y dado el caso incluso es relevante para la seguridad. Hay que añadir que han aumentado las potencias a transmitir, que tiene como consecuencia que los sistemas de contacto funcionan más cerca del límite de potencia.

El deseo de reducir el peso del vehículo y, con ello, el consumo de combustible y las emisiones de dióxido de carbono tiene además como consecuencia que se desean conectores lo más pequeños posibles y cables con la sección transversal más baja posible, en los que también desempeñan una función los ahorros de costes.

Pero incluso antes de la utilización real en el vehículo, los sistemas de conectores están expuestos a requisitos mecánicos cada vez mayores. Así, por ejemplo, durante la fabricación de un cableado para un vehículo, los extremos de cable en los que se encuentran las clavijas están parcialmente tirados. Los extremos de cable y con ellos también los conectores se encuentran entonces de forma flagelada sobre la mesa de montaje o el suelo. Por tanto, los conectores deben absorber cargas metálicas impulsivas sin que a este respecto se rompan las piezas de plástico o se desprenda la conexión para el revestimiento de cables. Pero también en el transporte al fabricante o desde allí hasta la fábrica de automóviles pueden afectar cargas significativas de tipo impacto al sistema de conectores.

Para que los conectores cumplan los requisitos con respecto a la resistencia a estas cargas, en Alemania se ha establecido como norma el denominado ensayo de tambor (ensayo de tambor PG 6 / B6.1; Directrices de ensayo para conectores para automóviles del grupo de trabajo de las empresas automovilísticas: LV 214, a partir de marzo de 2010). El diseño del ensayo está constituido por un tambor metálico montado de forma giratoria bien definido. Los conectores que se van a probar se disponen en el tambor, que luego gira 30 veces con velocidad definida. Los conectores se encuentran entonces estadísticamente distribuidos al azar desde arriba hasta abajo y a este respecto se encuentran tanto con otros conectores, como también con las superficies y bordes metálicos del tambor. A este respecto no son aceptables los daños a los conectores. Un elevado requisito para el material plástico requiere que este sobreviva sin daño al ensayo del tambor incluso después de envejecimiento y/o diferentes influencias de temperatura.

Existe una necesidad especial de mezclas de polímeros resistentes a baja temperatura, que presenten alta resistencia al impacto y una baja distorsión que destaquen preferiblemente por una alta fluidez y también de productos fabricados a partir de las mismas con bajos espesores de pared, que presenten buenas propiedades mecánicas, especialmente una alta resistencia al impacto con probeta entallada. Además, los plásticos deberán poseer una adhesión excelente en los revestimientos de cables conocidos por el estado de la técnica, especialmente también los basados en poliuretanos termoplásticos (TPU) y poli(cloruro de vinilo) (PVC) y ser procesables en cuerpos moldeados dimensionalmente estables, esencialmente libres de distorsión.

Los objetivos anteriores se resolvieron mediante la proporción de una mezcla de polímeros y las piezas moldeadas fabricadas a partir de la misma, como especialmente carcasas, en los que la mezcla de polímeros comprende

un componente de polímero A) que contiene

- i) 55 a 80 % en peso de uno o varios poli(tereftalatos de butileno),
- ii) 5 a 20 % en peso de uno o varios elastómeros termoplásticos de éster,
- iii) 10 a 30 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo

referidos respectivamente al peso total del componente de polímero A), y

5 un componente de aditivo B) que contiene uno o varios de los siguientes constituyentes

- iv) uno o varios tipos de fibras de vidrio
- v) uno o varios pigmentos y/o una o varias cargas distintas de las fibras de vidrio iv), y
- vi) uno o varios agentes ignífugos,

y

10 el componente de polímero A) está contenido en la mezcla de polímeros en un 50 a 100 % en peso, preferiblemente en un 60 a 100 % en peso y el componente de aditivo B) en un 0 a 50 % en peso, preferiblemente en un 0 a 40 % en peso, referidos respectivamente al peso total de la mezcla de polímeros y los componentes de polímero A) y B) se añaden en al menos un 90 % en peso referido al peso total de la mezcla de polímeros.

15 El término "mezcla de polímeros", como encuentra uso en el presente documento, es amplia y comprende tanto las denominadas "combinaciones de polímero", que representan mezclas de dos o más polímeros, que no se están presentes en una forma de procesamiento especial, como también los denominados "compuestos" que, además de los polímeros, contienen componentes que están presentes en una forma de procesamiento especial como, por ejemplo, fibras de vidrio.

20 Si el contenido del o de los elastómeros termoplásticos de éster baja de 5 % en peso referido al peso total del componente de polímero A), entonces la mezcla de polímeros pierde resistencia al impacto con probeta entallada y la capacidad de formar una unión especialmente fuerte con materiales de revestimiento de cables como elastómeros de poliuretano y poli(cloruro de vinilo).

Si el contenido del o de los elastómeros termoplásticos de éster sube de 30 % en peso, entonces esto es a costa de una reducida temperatura dimensional de la termoestabilidad.

25 Se alcanza un perfil de propiedades especialmente equilibrado cuando la proporción del o de los elastómeros termoplásticos de éster referida al peso total del componente de polímero A) que contiene los constituyentes i) y ii) se encuentra en el intervalo de 10 a 15 % en peso.

El componente de polímero

30 A) contiene 10 a 30 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo, referido al peso total del componente de polímero A). La adición de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo al componente de polímero A) mejora sorprendente y claramente sin efectos desventajosos la procesabilidad de la mezcla de polímeros. Así, mediante la adición de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo al componente de polímero A), aumenta claramente la velocidad de flujo del fundido y en el ensayo de flujo en espiral alcanza una mejora sorprendentemente alta en el comportamiento de flujo, en comparación con un componente de polímero A) que no contiene copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo.

Se obtienen resultados especialmente buenos, especialmente también en lo referente a la fluidez y procesabilidad, cuando el componente de polímero A) contiene

- i) 55 a 80 % en peso de uno o varios poli(tereftalatos de butileno),
- 40 ii) 5 a 20 % en peso de uno o varios elastómeros termoplásticos de éster,
- iii) 10 a 30 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo

referidos respectivamente al peso total del componente de polímero A).

En dicho caso se prefiere especialmente cuando el componente de polímero A) está constituido por

- i) 55 a 80 % en peso de uno o varios poli(tereftalatos de butileno),
- 45 ii) 5 a 20 % en peso de uno o varios elastómeros termoplásticos de éster,
- iii) 10 a 30 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo

referidos respectivamente al peso total del componente de polímero A).

Como se ha especificado anteriormente, se añaden a la mezcla de polímeros el componente de polímero A) y el componente de aditivo B) en al menos un 90 % en peso, preferiblemente en al menos un 95 % en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros.

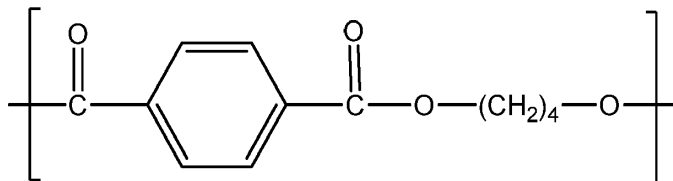
5 El 0 a 10 % en peso restante con respecto al peso total de la mezcla de polímeros resulta de la posibilidad de incorporar en la mezcla de polímeros agregados adicionales C) que son distintos de los constituyentes del componente de polímero A) y los constituyentes del componente de aditivo B). Especialmente en la utilización de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo, que son constituyentes iii) en el componente de polímero A), además del componente de polímero A) y componente de aditivo B), se pueden utilizar los denominados compatibilizadores como agregados para elevar la compatibilidad de los copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo iii) con los constituyentes i) y ii) en el componente de polímero A). Aquí han demostrado ser agregados o compatibilizadores adecuados especialmente los polímeros de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico, que comprenden metacrilatos de glicidilo. Sin embargo, bajo los agregados adicionales C) también se encuentran, por ejemplo, colorantes solubles, estabilizadores como antioxidantes o agentes fotoprotectores, antiestáticos o coadyuvantes de proceso como, por ejemplo, agentes deslizantes o antiadherentes. Además, para este fin se puede remitir a la bibliografía de patente especializada como, por ejemplo, los documentos de patente EP 0 539 325 A1 o DE 27 58 497 A1, en los que se mencionan agregados típicos adicionales.

La suma de las partes en peso del componente de polímero A) y del componente de aditivo B) forma preferiblemente 95 a 100 % en peso del peso total de la mezcla de polímeros.

20 Constituyente i) del componente de polímero A): poli(tereftalato de butileno) (PBT)

Se usan poli(tereftalatos de butileno) como constituyente i) del componente de polímero A).

En el caso de los poli(tereftalatos de butileno) se trata de poliésteres termoplásticos semicristalinos del grupo de los poli(tereftalatos de alquilenos) con la agrupación



25 como segmento característico de la cadena principal.

Los poli(tereftalatos de butileno) se preparan a escala industrial mediante o según el procedimiento de DMT mediante transesterificación de tereftalato de dimetilo (DMT) con 1,4-butanodiol y posterior policondensación del éster de ácido bis(4-hidroxibutil)tereftálico resultante a este respecto en presencia de catalizadores de transesterificación con escisión de 1,4-butanodiol o mediante esterificación directa de ácido tereftálico con 1,4-butanodiol según el procedimiento de PTA ("PTA" representa en el presente documento "ácido tereftálico purificado"), que se puede realizar incluso sin la utilización de un catalizador.

Para obtener altas masas molares, se pueden condensar posteriormente los productos obtenidos, que va acompañado de una reducción del índice de acidez.

35 En el marco de la presente invención se pueden utilizar fundamentalmente todos los poli(tereftalatos de butileno) habituales que se pueden obtener a escala industrial, en el que los que se preparan según el procedimiento de PTA disponen normalmente de una mayor estabilidad térmica y estabilidad a la hidrólisis y, por tanto, son ventajosos.

Se pueden obtener comercialmente poli(tereftalatos de butileno) correspondientes con los nombres comerciales Ultradur® de la empresa BASF SE (Ludwigshafen, Alemania), Pocan® de la empresa Lanxess Alemania GmbH (Colonia, Alemania) o Crastin® de la empresa DuPont de Nemours.

40 Constituyente ii) del componente de polímero A): elastómeros termoplásticos de éster (TPE-E)

Los elastómeros termoplásticos de éster (también denominados elastómeros termoplásticos de poliéster) pertenecen al grupo de los elastómeros termoplásticos (TPE), que también se denominan cauchos termoplásticos. En el caso ideal, se combinan las propiedades de uso de los elastómeros y las propiedades de procesamiento de los termoplásticos. Esto se consigue normalmente disponiendo en los plásticos correspondientes bloques de segmentos blandos, es decir, elásticos, con baja temperatura de transición vítrea, así como bloques de segmentos cristalizables duros con baja expansibilidad, alta temperatura de transición vítrea y tendencia a la formación asociativa.

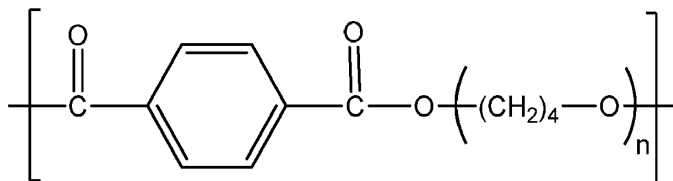
Los elastómeros termoplásticos (TPE) pueden pertenecer a distintas clases de polímeros. Los ejemplos de las mismas son copolímeros de estireno-oligobloque (TPE-S), olefinas termoplásticas (TPE-O), poliuretanos

termoplásticos (TPE-U), copoliamidas termoplásticas (TPE-A), así como elastómeros termoplásticos de éster (TPE-E).

Los elastómeros termoplásticos que se pueden utilizar en el marco de la presente invención son los basados en ésteres y, por tanto, también se denominan elastómeros termoplásticos de éster o elastómeros termoplásticos de poliéster o brevemente TPE-E.

El principal representante de los elastómeros termoplásticos de éster es un copolímero multibloque con bloques duros de poli(tereftalato de butileno) y bloques blandos de poli(politetrahidrofurano)tereftalato.

Los segmentos formadores de bloques de estos elastómeros termoplásticos de éster que se pueden utilizar preferiblemente en la presente invención se pueden reproducir mediante la siguiente estructura



Los bloques duros se forman mediante segmentos con $n = 1$ y se corresponden a los del poli(tereftalato de butileno), mientras que los bloques blandos se forman mediante segmentos en los que n es claramente mayor de 1 como, por ejemplo, $n = 10$ a 20 o normalmente $n = 12$ a 16 .

También se pueden sintetizar los elastómeros termoplásticos de éster a partir de DMT o PTA. Como diol se utiliza, además del 1,4-butanodiol responsable de los bloques duros, también el politetrahidrofurano $\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}$ responsable de los bloques blandos, en el que el índice n se corresponde al índice correspondiente en el segmento gráficamente representado arriba.

En el marco de la presente invención se pueden utilizar fundamentalmente todos los elastómeros termoplásticos de éster habituales que se pueden obtener a escala industrial, en el que los que se preparan según el procedimiento de PTA disponen normalmente de una mayor estabilidad térmica y estabilidad a la hidrólisis y, por tanto, son ventajosos.

Se pueden obtener comercialmente elastómeros termoplásticos de éster correspondientes con los nombres comerciales Hytre® de la empresa DuPont de Nemours y Arnitel® de la empresa DSM Engineering Plastics B.V. (Sittard, Los Países Bajos).

Constituyente iii) del componente de polímero A): copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo

Los copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo (ASA) son copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) modificados con resistencia al impacto con caucho de éster acrílico. El componente de elastómero está distribuido en forma de partículas uniformes muy pequeñas en el esqueleto de SAN, que generalmente conduce a un material con alta rigidez y tenacidad.

La preparación parte habitualmente de un caucho de poli(acrilato de butilo) que se prepara mediante polimerización en emulsión. Posee normalmente una distribución de tamaños de partícula uni- o bimodal. Sin embargo, también se pueden utilizar otros cauchos de poli(acrilato de alquilo C_{1-6}).

Para alcanzar un grado de injerto suficientemente alto en la siguiente reacción de injerto, como base de injerto se selecciona normalmente: a) un terpolímero de acrilato de n-butilo, vinil metil éter y butadieno, b) un copolímero de acrilato de n-butilo-butadieno o c) un copolímero de acrilato de n-butilo y un monómero que actúa de centro de reticulación o injerto.

Además del acrilato de butilo también se pueden usar otros ésteres de ácido acrílico en la síntesis del componente de elastómero.

En la siguiente etapa se realiza un injerto de la mezcla de monómeros de estireno-acrilonitrilo en la base de injerto anterior. Esto se realiza mediante polimerización de la mezcla de monómeros en presencia de la base de injerto.

Los terpolímeros de ASA típicos contienen en forma polimerizada de 10 a 35 % en peso, especialmente de 15 a 35 % en peso de acrilonitrilo, de 5 a 40 % en peso, especialmente de 5 a 30 % en peso, de un éster de ácido acrílico y de 30 a 80 % en peso, especialmente de 40 a 60 % en peso, de estireno. En el marco de la invención, el estireno puede estar completa o parcialmente sustituido por alfa-metilestírol en lo referente a los polímeros de ASA.

Los ASA han estado disponibles en el mercado desde los años 70. En el marco de la presente invención se pueden usar fundamentalmente todos los ASA que se pueden obtener a escala industrial. Se pueden obtener

comercialmente los ASA correspondientes, por ejemplo, con los nombres comerciales Luran® S de la empresa Ineos Styrosolution Ludwigshafen GmbH (Ludwigshafen, Alemania) y Starex® de la empresa Lotte Advanced Materials.

Constituyente iv) del componente de aditivo B): fibras de vidrio

5 Las fibras de vidrio sirven esencialmente como fibras de refuerzo y se pueden utilizar en las aplicaciones que necesitan una rigidez y/o resistencia al impacto con probeta entallada especialmente altas. Son fundamentalmente adecuados todos los materiales de fibra de vidrio usuales que encuentran uso en el presente campo técnico. Han demostrado ser preferibles las denominadas fibras de vidrio E ("E" representa "eléctricas") y fibras de vidrio de borosilicato.

10 La proporción de fibras de vidrio iv) en el componente de aditivo B) oscila preferiblemente entre 20 y 100 % en peso, con especial preferencia entre 20 y 80 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 20 y 60 % en peso, referido respectivamente al peso total del componente de aditivo B).

15 Referido al peso total de la mezcla de polímeros según la invención, el contenido de fibras de vidrio iv) oscila preferiblemente entre 5 y 50 % en peso, con especial preferencia entre 10 y 40 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 10 y 30 % en peso.

Las fibras de vidrio poseen preferiblemente un diámetro de fibra $\leq 13 \mu\text{m}$, con especial preferencia un diámetro de fibra de 6 a 12 μm , de manera muy especialmente preferida un diámetro de fibra de 6 a 10 μm . Los diámetros de fibra se pueden determinar fácilmente microscópicamente.

20 Las fibras de vidrio poseen preferiblemente una longitud en el intervalo algunos milímetros, preferiblemente se encuentra su longitud en el intervalo de 2 a 20 mm, con especial preferencia de 2 a 10 mm y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 4 a 8 mm, especialmente de 6 mm.

Las fibras de vidrio se encuentran preferiblemente en forma recubierta, preferiblemente en forma silanizada. Como silanos para el recubrimiento de las fibras de vidrio se pueden utilizar especialmente alcoxisilanos.

25 Si en el presente documento se especifica una proporción en porcentaje en peso de las fibras de vidrio, entonces se refiere en el caso de las fibras de vidrio sin recubrir al peso de las fibras de vidrio sin recubrir y en el caso de las fibras de vidrio recubiertas al peso de las fibras de vidrio recubiertas. Lo mismo aplica al diámetro de fibra anterior.

Constituyente v) del componente de aditivo B): pigmentos y/o cargas distintas de las fibras de vidrio iv)

30 Las mezclas de polímeros pueden contener pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, dependiendo del color deseado de la pieza moldeada a fabricar a partir de las mismas. Los ejemplos de pigmentos adecuados son negros de humo, dióxido de titanio, azul ultramarino o ftalocianinas. Los pigmentos se pueden incorporar en la mezcla de polímeros en forma de premezclas como la denominada mezcla maestra con uno o varios constituyentes del componente de polímero A), especialmente el constituyente i) del componente de polímero A). Si este es el caso, entonces la proporción de componente de polímero A) en la mezcla maestra no se considera en el presente documento constituyente de pigmento, sino que se añade al constituyente respectivo del componente de polímero A) completamente porcentual, mientras que solo el pigmento se añade como tal en la mezcla maestra porcentualmente al componente de aditivo B). Se aplica correspondientemente en el caso de que las cargas distintas de las fibras de vidrio iv) descritas a continuación se utilicen en forma de una mezcla maestra.

40 Además de las fibras de vidrio citadas como constituyente iv), también pueden estar contenidas en las mezclas de polímeros de la presente invención cargas de fibra y/o en forma de polvo distintas. Los ejemplos de las cargas inorgánicas de este tipo son ácidos silícicos amorfos, cuarzo, silicatos como silicato de calcio, silicato de aluminio, talco, micromica, wollastonita, caolín, mica y feldespato o carbonatos, como carbonato de magnesio y sulfatos, como sulfato de bario.

45 Un ejemplo de una carga orgánica preferida es la celulosa, especialmente celulosa nanocristalina, que se puede obtener, por ejemplo, con la denominación Nanolinter® (véase: www.nanolinter.com). Los últimos materiales mencionados se pueden obtener mediante un procedimiento de disociación hidrolítica de celulosa. Las partículas cristalinas obtenidas poseen normalmente dimensiones lineales en el intervalo de 80 a 300 nm y dimensiones en el ancho en el intervalo de 2 a 80 nm (determinadas respectivamente mediante microscopía de transmisión electrónica) o tamaños medios de cristal en el intervalo de 80 a 600 nm (determinados mediante dispersión dinámica de la luz), así como un grado de cristalinidad de normalmente superior a 95 % (determinable mediante difracción de rayos X según el procedimiento de Segal).

50 Se añaden preferiblemente pigmentos, sin embargo, ninguna carga distinta de las fibras de vidrio.

La proporción de pigmentos y/o cargas distintas de las fibras de vidrio iv) en el componente de aditivo B) oscila preferiblemente entre 1 y 10 % en peso, con especial preferencia entre 1 y 8 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 1 y 5 % en peso, referido respectivamente al peso total del componente de aditivo B).

Los intervalos porcentuales previamente mencionados también se aplican especialmente cuando solo se utilizan pigmentos y ninguna carga distinta de las fibras de vidrio iv).

5 Referido al peso total de la mezcla de polímeros según la invención, el contenido de pigmentos y/o cargas distintas de las fibras de vidrio iv) oscila preferiblemente entre 0,5 y 6 % en peso, con especial preferencia entre 1 y 4 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 2 y 3 % en peso. Los intervalos porcentuales previamente mencionados también se aplican especialmente cuando solo se utilizan pigmentos y ninguna carga distinta de las fibras de vidrio iv).

Constituyente vi) del componente de aditivo B): agentes ignífugos

10 Como agentes ignífugos se pueden utilizar fundamentalmente todos los agentes ignífugos habituales. Sin embargo, es ventajoso utilizar agentes ignífugos respetuosos con el medioambiente a ser posible libres de halógenos. Los agentes ignífugos que contienen fósforo representan una alternativa ecológicamente compatible a los agentes ignífugos halogenados como, por ejemplo, dietilfosfinato de aluminio, que se puede obtener, por ejemplo, de la empresa Clariant SE (Mutzenz, Suiza) como Exolit OP y encuentra uso frecuentemente en combinación con polifosfato de melamina. También se pueden utilizar fosfatos metálicos de melamina de la empresa Floridienne
15 Chinie SA (Ath, Bélgica), que se pueden obtener con la denominación Safire y también se pueden utilizar sinérgicamente con dietilfosfinato de aluminio. También se pueden utilizar fosfinatos inorgánicos como, por ejemplo, hidrofosfito de aluminio (Phoslite de la empresa Italmatch Chemicals S.p.A., Génova, Italia).

20 La proporción de agentes ignífugos vi) en el componente de aditivo B) oscila preferiblemente entre 20 y 100 % en peso, con especial preferencia entre 20 y 80 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 30 y 50 % en peso, referido respectivamente al peso total del componente de aditivo B).

Referido al peso total de la mezcla de polímeros según la invención, el contenido de los agentes ignífugos vi) oscila preferiblemente entre 5 y 35 % en peso, con especial preferencia entre 10 y 30 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 15 y 25 % en peso.

Preparación de mezclas de polímeros e incorporación mediante mezclado

25 Las mezclas de polímeros que están constituidas por el componente de polímero A) se preparan normalmente mediante mezclado en masa fundida de los constituyentes i), ii) y iii) previamente formados del componente de polímero A). A este respecto, se mezclan en molinos de cilindros, en amasadoras o preferiblemente mediante
30 prensas extrusoras los constituyentes en forma de polvos finamente divididos y/o gránulos. Esto se realiza por encima de las temperaturas de transición vítrea o de fusión bajo fuertes campos de cizallamiento en el modo y manera conocido por el experto en la técnica.

En el transcurso de la preparación de las mezclas de polímeros, que también contienen uno o varios constituyentes del componente de aditivo B) y del componente de agregado C), estos constituyentes se mezcla íntimamente normalmente con los polvos finamente divididos y/o gránulos de los constituyentes del componente de polímero A), seguido por la fusión del componente de polímero A) o se incorporan en la masa fundida del componente de polímero A) con posterior mezcla de estos. Así, las fibras de vidrio se introducen generalmente en la prensa
35 extrusora por una introducción lateral después de la fusión del componente de polímero de la masa fundida. Los constituyentes del componente de polímero A), del componente de aditivo B) y del componente de agregado C) se pueden utilizar respectivamente por separado o como premezcla. A este respecto, se pueden disponer premezclas de los constituyentes del componente de polímero A), del componente de aditivo B) y del componente de agregado C), por ejemplo mezclas de distintos pigmentos o carga del componente de aditivo B), o se pueden utilizar premezclas que abarcan varios componentes, por ejemplo mezclas de PBT (constituyente i) del componente A)) con pigmentos (constituyente v) del componente de aditivo B)), como se ha descrito antes como mezcla maestra. Se enfría continuación la masa homogénea de incorporación mediante mezclado y se granula de manera conocida. La mezcla de polímeros granulada se procesa luego dando las piezas moldeadas según la invención.

45 Además, para este fin se puede remitir a la bibliografía de patente especializada como, por ejemplo, los documentos de patente EP 0 539 325 A1 o DE 27 58 497 A1, especialmente sus párrafos experimentales, en los que se describen condiciones típicas para la preparación de mezclas de polímeros y su incorporación mediante mezclado, así como la fabricación de piezas moldeadas. La manera de proceder allí descrita se puede transferir a la presente invención.

50 Piezas moldeadas según la invención

Son otro objeto de la invención las piezas moldeadas que se fabrican a partir de las mezclas de polímeros según la invención.

55 El término "carcasa" es, en el sentido de esta invención, una envoltura externa para la protección de piezas eléctricas y/o mecánicas, no debiendo considerarse como carcasas, sin embargo, los revestimientos de cables. El término "cable" significa en el presente documento el ensamblaje de uno o varios conductores eléctricos y/o fibras ópticas con una envoltura protectora.

El término "conector" representa en el presente documento una unidad que comprende uno o varios contactos y una carcasa, para la conexión de conductores, para el fin de producir o romper una conexión con un conector de acoplamiento adecuado.

5 Los conectores típicos utilizados en el sector automovilístico son, por ejemplo, los denominados conectores hilo a hilo, conectores hilo a panel, conectores para airbag, conectores para sistemas de enclavamiento y conexiones estancas a los medios, conectores para aplicaciones de alta tensión, contactos a presión o contactos de punto.

El término "sensor" representa en el presente documento un detector que mide valores físicos. El sensor está incorporado en una carcasa adecuada para el montaje y se puede considerar una unidad funcional que genera una señal que corresponde a una magnitud medida.

10 Los sensores típicos utilizados en el sector automovilístico son, por ejemplo, sensores de posición, cuyo objetivo consiste, entre otros, en determinar la posición de la válvula de mariposa, posición del pedal de aceleración y de freno, posiciones de embolada y de ángulo en inyectores de motor diésel, el nivel en depósitos de combustible o el ángulo de giro o de inclinación. Además, hay sensores del número de revoluciones y de la velocidad para determinar los números de revoluciones del cigüeñal y del árbol de distribución, los números de revoluciones de los inyectores de motor diésel o los números de revoluciones de las ruedas.

15 Los sensores de aceleración registran la aceleración de la carrocería y se utilizan en sistemas de seguridad pasiva (airbag, pretensor del cinturón de seguridad, arco de seguridad), sistemas dinámicos de la dirección o la regulación de la suspensión. Los sensores de presión registran a su vez la presión de aspiración o de admisión, la presión del combustible, de frenado y de inflado, la presión hidráulica de reserva en los sistemas antibloqueo y dirección asistida, la presión del agente frigorífico o la presión de modulación en los cambios automáticos. Los sensores de temperatura miden la temperatura del aire de aspiración o de admisión, la temperatura ambiente e interior, la temperatura del evaporador del aire acondicionado, la temperatura del agua de refrigeración y del aceite del motor, o la temperatura del combustible y la temperatura del aire de los neumáticos. Además, hay sensores de fuerza y del momento de giro para la medición de la fuerza del pedal, fuerza motriz, momento de frenado y de giro o del peso de los pasajeros del vehículo. Los sensores de gases registran a su vez la composición del gas de escape (sonda lambda, sensor de NOx) o detectan sustancias perjudiciales en la difusión de aire fresco. Los medidores de flujo registran la cantidad de combustible requerido y la cantidad de aire aspirada.

20 Todas las piezas moldeadas especiales previamente mencionadas tienen en común que representan estas carcasas o las comprenden. Especialmente las carcasas con dimensiones en el intervalo de pocos centímetros, preferiblemente con una dimensión más larga inferior a 20 cm, preferiblemente inferior 10 cm o con especial preferencia inferior a 5 cm, se pueden fabricar de una manera sencilla con las mezclas de polímeros de la presente invención.

Las paredes externas e internas de estas piezas moldeadas se pueden fabricar con espesores de pared muy pequeños debido al excelente comportamiento de flujo.

35 Se fabrican con especial preferencia piezas moldeadas que poseen paredes que presentan espesores de pared de $\leq 0,3$ mm, preferiblemente de 0,15 a 0,3 mm o de 0,2 a 0,3 mm, al menos en partes planas de las paredes. Preferiblemente, al menos una pared con respecto a toda la superficie de pared total posee uno de los espesores de pared previamente mencionados.

40 A pesar de los bajos espesores de pared, las piezas moldeadas poseen, especialmente las carcasas, preferiblemente las clavijas, conectores o sistemas de conectores, así como las carcasas de sensores, excelentes propiedades mecánicas como, por ejemplo, una excelente resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy y una distorsión extraordinariamente baja.

Fabricación de las piezas moldeadas según la invención

45 El procesamiento de las mezclas de polímeros según la invención es en principio posible con todos los procedimientos conocidos para termoplásticos.

La fabricación de las piezas moldeadas según la invención se realiza generalmente en el procedimiento de moldeo por inyección. Para la fabricación de piezas moldeadas sencillas y productos semiacabados también se puede utilizar, sin embargo, el procedimiento de extrusión.

50 Aunque las mezclas de polímeros según la invención están mejoradas en su estabilidad a la hidrólisis en comparación con los poli(tereftalatos de butileno) convencionales, se recomienda mantener el contenido de humedad durante la fusión tan bajo como sea posible.

55 Como unidad de plastificación en el procesamiento por fundición inyectada son especialmente muy adecuados los husillos de varias zonas de sección plana, por ejemplo los husillos de tres zonas. Estos garantizan un tiempo de permanencia corto y distribución de temperatura uniforme en la masa fundida. Si se utiliza el constituyente iv) del componente de aditivo, entonces es ventajoso utilizar especialmente aceros de bajo desgaste para el cilindro, husillo

y bloqueo de corriente de retorno.

Como herramientas se pueden usar tanto distribuidores de frío convencionales como también sistemas de canales calientes, especialmente sistemas externamente calentados.

5 Es ventajoso funcionar a velocidades periféricas del husillo inferiores a 20 m/min, preferiblemente inferiores a 15 m/min y presiones de remanso inferiores a 100 bar con un perfil de temperaturas creciente en el cilindro.

El intervalo de temperatura de la masa se deberá encontrar preferiblemente en el intervalo de 225 a 280 °C, con especial preferencia en el intervalo de 230 a 260 °C.

Las temperaturas superficiales de la herramienta se deberán encontrar preferiblemente de 40 a 90 °C en materiales sin reforzar y de 60 a 80 °C en materiales reforzados, especialmente materiales reforzados con fibra de vidrio.

10 A continuación se explicará a continuación la invención mediante ejemplos de realización.

Ejemplos

Ensayo de caída en el tambor según el ensayo en tambor PG 6 /B6.1; Directrices de ensayo para conectores para automóviles del grupo de trabajo de las empresas automovilísticas: LV214, a partir de marzo de 2010

15 El diseño del ensayo está constituido por un tambor metálico montado de forma giratoria bien definido. En la Figura 1 se representan la construcción y las dimensiones del tambor usado para el ensayo de caída. Para la comprobación de la estabilidad de la carcasa y los enclavamientos, se ensayaron separados en el tambor (véase DIN EN 60068-2-31) las carcasas según la invención y no según la invención (respectivamente 6 carcasas; se cortaron los cables directamente detrás de la carcasa). Se dispusieron las carcasas en el tambor, que giró con una velocidad definida 30 veces (en el caso de las carcasas de 80 partes en peso de PBT, 10 partes en peso de TPE-E y 10 partes en peso de fibras de vidrio) o 10 veces (en el caso de las carcasas no según la invención de 90 partes en peso de PBT y 10 partes en peso de fibras de vidrio). La velocidad de rotación se eligió de tal forma que todas piezas golpearan la zona de caída (área de caída; AC) (espesor de la chapa de acero en la zona de caída ≥ 5 mm). Esto fue a una velocidad de rotación de aproximadamente 3 revoluciones por minuto de la caída. A este respecto, las carcasas cayeron estadísticamente aleatoriamente distribuidas desde arriba hacia abajo y golpearon a este respecto tanto 20 otras carcasas, como también las superficies y bordes metálicos del tambor.

25 El requisito según la norma de ensayo LV-214 indicó que no se debe cerrar el enclavamiento secundario en la posición de pre-enclavamiento en la simulación del transporte de carcasas equipadas en el ensayo de caída y que no se debe abrir el enclavamiento secundario en la posición de post-enclavamiento en la simulación del transporte de carcasas sin equipar.

30 Los resultados del ensayo de caída se representan en las Figuras 2 y 3 (no según la invención).

Las carcasas usadas en la Figura 2 se fabricaron a partir de una mezcla de polímeros de 80 partes en peso de poli(tereftalato de butileno) (PBT), 10 partes en peso de elastómero termoplástico de éster (TPE-E) y 10 partes en peso de fibras de vidrio. La Figura 2a muestra las carcasas antes del ensayo, la Figura 2b las mismas carcasas después del ensayo.

35 Las carcasas no según la invención usadas en la Figura 3 se fabricaron a partir de una mezcla de polímeros de 90 partes en peso de poli(tereftalato de butileno) (PBT) y 10 partes en peso de fibras de vidrio. La Figura 3a muestra las carcasas antes del ensayo, la Figura 3b las mismas carcasas después del ensayo.

40 Como se puede deducir de las Figuras 2b y 3b, las carcasas que contienen TPE-E resistieron sin dañarse al ensayo incluso después de 30 rotaciones del tambor, mientras que las otras carcasas no según la invención se dañaron ya después de 10 rotaciones. En la Figura 3b se pueden observar en primer plano las piezas rotas funcionalmente relevantes.

Resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy según ISO 179/1eA (23 °C)

45 La resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy según ISO 179/1eA (medida a 23 °C) representa una medida de la capacidad de carga del material plástico en comparación con aportes de energía impulsada mecánica. Cuanto más alto sea el valor medido (medido en kJ/m²), mejor puede absorber el plástico los aportes de energía sin dañarse.

50 El material de plástico utilizado también en el ensayo de caída (Figura 2) poseyó una resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy de 8,5 kJ/m², mientras que otro material de plástico no según la invención utilizado también en el ensayo de caída (Figura 3) únicamente poseyó una resistencia al impacto con probeta entallada de Charpy de 4 kJ/m². Esto muestra que ya el intercambio de una cantidad comparativamente baja de PBT por TPE-E trae consigo una mejora espectacular de la capacidad de carga mecánica.

Ensayo de flujo en espiral

El ensayo de flujo en espiral representa una posibilidad de caracterizar la fluidez de una formulación de plástico fundida y generalmente se correlaciona bien con los caudales máscicos de masa fundida y los caudales volumétricos de masa fundida.

5 En el ensayo de flujo en espiral se determina, mediante inyección de un material fundido en un molde hueco en forma de espiral, la distancia recorrida por el material fundido hasta que solidifica. La distancia recorrida se puede comparar directamente con la de otros materiales fundidos que se probaron en las mismas condiciones. Cuando más larga sea la distancia recorrida, más fluido y deformable es el material.

10 Con este ensayo se investigó una mezcla de polímeros según la invención y un polímero no según la invención (presión de inyección: 1000 bar). Las composiciones y los resultados de medición de las formulaciones de ensayo se especifican en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Constituyentes (en partes en peso)	Ejemplo comparativo	Ejemplo según la invención
PBT	90	60
TPEE	-	10
ASA	-	20
fibras de vidrio	10	10
Longitud de la espiral (en % referido a la comparación)	100	186

15 Como es evidente de la Tabla 1, el ejemplo según la invención posee una fluidez claramente mejorada, expresada por una longitud de la espiral claramente elevada. Mientras que el intercambio de una parte de PBT por TPEE, como ya se ha mostrado anteriormente, conduce a una clara mejora de las propiedades mecánicas (ensayo en tambor), un intercambio adicional de PBT por ASA conduce además a una procesabilidad fuertemente mejorada, que permite obtener piezas moldeadas incluso de paredes delgadas con excelentes propiedades mecánicas.

Lista de números de referencia

Figura 1:

20 L1 = 1200 mm

L2 = 500 mm

L3 = 700 mm

L4 = 50 mm

L5 = 1000 mm

25 L6 = 100 mm

L7 = 100 mm

A = acero

R = Rotación

AC = Área de caída (zona de caída)

30

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de polímeros, en la que la mezcla de polímeros comprende

un componente de polímero A) que contiene

i) 55 a 80 % en peso de uno o varios poli(tereftalatos de butileno),

ii) 5 a 20 % en peso de uno o varios elastómeros termoplásticos de éster,

iii) 10 a 30 % en peso de uno o varios copolímeros de injerto de éster de ácido acrílico-estireno-acrilonitrilo,

referidos respectivamente al peso total del componente de polímero A), y

un componente de aditivo B) que contiene uno o varios de los siguientes constituyentes

iv) uno o varios tipos de fibras de vidrio,

v) uno o varios pigmentos y/o una o varias cargas distintas de las fibras de vidrio iv), y

vi) uno o varios agentes ignífugos,

y

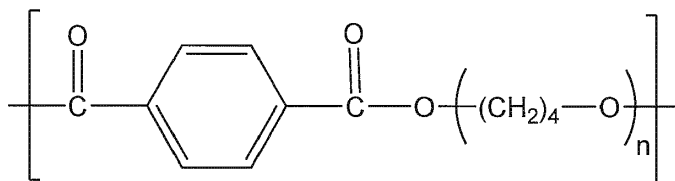
el componente de polímero A) está contenido en la mezcla de polímeros en un 50 a 100 % en peso y

el componente de aditivo B) en un 0 a 50 % en peso, referidos respectivamente al peso total de la mezcla de polímeros, y la suma del componente de polímero A) y del componente de aditivo B) asciende a al menos 90 % en peso referido al peso total de la mezcla de polímeros.

2. Mezcla de polímeros según la reivindicación 1, en la que ésta contiene, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de 5 a 50 % en peso de fibras de vidrio iv).

3. Mezcla de polímeros según la reivindicación 2, en la que las fibras de vidrio poseen un diámetro de fibra entre 6 y 13 μm y/o una longitud de fibra de 2 a 20 mm.

4. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el o los elastómeros termoplásticos de éster contienen al menos dos tipos de bloques con los siguientes segmentos



en la que para un tipo de bloques se cumple $n = 1$ y para el al menos segundo tipo de bloques se cumple $n = 10$ a 20.

5. Mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que ésta contiene, referido al peso total de la mezcla de polímeros, de 5 a 35 % en peso de agentes ignífugos vi).

6. Procedimiento para la preparación de una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en el procedimiento de mezcladura en masa fundida se mezclan entre sí los constituyentes del componente de polímero A) y, si están presentes, el componente de aditivo B) y un componente de agregado C) y se granulan después de enfriarse.

7. Pieza moldeada, caracterizada por que ésta está constituida por una mezcla de polímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5.

8. Pieza moldeada según la reivindicación 7, en la que ésta es una carcasa.

9. Pieza moldeada según la reivindicación 8, en la que la carcasa se selecciona del grupo de carcasas para clavijas, conectores, sistemas de conectores y sensores.

10. Pieza moldeada según una de las reivindicaciones 7 a 9, en la que ésta posee paredes que presentan espesores de pared de $\leq 0,3$ mm al menos en las partes planas de las paredes.

11. Procedimiento para la fabricación de las piezas moldeadas como se definen en las reivindicaciones 7 a 10, en el que la mezcla de polímeros se procesa en el procedimiento de moldeo por inyección.

Figura 1

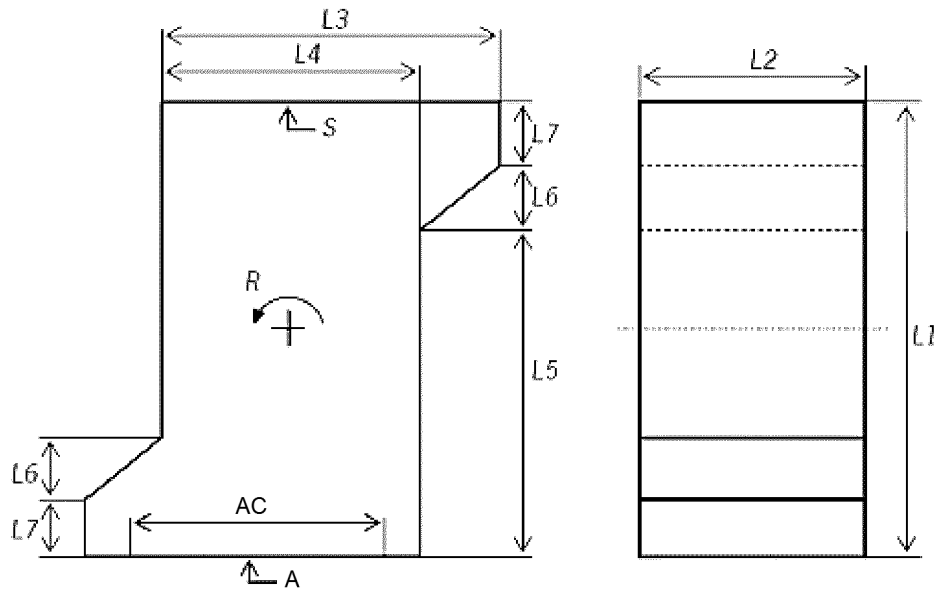


Figura 2

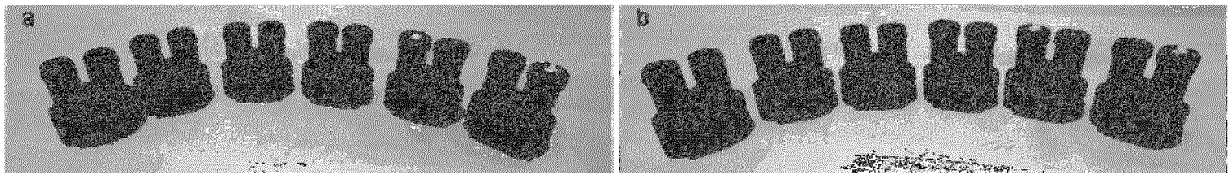


Figura 3

