



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 318 782**

⑤① Int. Cl.:
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **06777742 .5**
⑨⑥ Fecha de presentación : **13.07.2006**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1917308**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

⑤④ Título: **Piezas de faros de poliéster.**

③⑩ Prioridad: **21.07.2005 DE 10 2005 034 742**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

⑦③ Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

⑦② Inventor/es: **Eipper, Andreas;**
Weber, Martin y
Weiss, Carsten

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 318 782 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).

ES 2 318 782 T3

DESCRIPCIÓN

Piezas de faros de poliéster.

5 La presente invención comprende piezas de faros para aplicaciones en automóviles, de materias moldeables termoplásticas, que contienen:

A) 10 a 99,9% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico,

10 B) 0,1 a 50% en peso de, al menos, un terpolímero, que se puede obtener de

b1) al menos un monómero vinilaromático,

b2) al menos un alquilo(met)acrilato C₁ a C₄ o (met)acrilnitrilo y

15 b3) 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de los componentes b1) a b3), de, al menos, un monómero que contiene un anhídrido α,β insaturado, y

C) 0 a 60% en peso de otras sustancias adicionales,

20 asimismo, la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) es de un total de 100%.

La presente invención comprende, además, piezas de faros especiales, especialmente, para el automóvil.

25 En el marco de la reducción de peso en automóviles muchas piezas individuales ya están hechas de materiales termoplásticos, especialmente, también de poliésteres.

30 En el caso de las piezas de faros mencionadas se exige, generalmente, una buena resistencia de dimensión (encogimiento reducido) ante cargas térmicas, buenas propiedades de procesamiento y buena mecánica, así como un empañamiento (fogging) reducido, dado que, de lo contrario, por ejemplo, se pueden empañar los reflectores o se pueden originar cortocircuitos.

35 Las materias moldeables que contienen tales terpolímeros, se conocen, por ejemplo, por la memoria DE-A 102 59 266, en la cual estos son aplicados como transmisores de compatibilidad.

La presente invención tiene como objetivo poner a disposición materias moldeables de poliéster termoplásticas que presentan una buena resistencia de dimensión y, al mismo tiempo, buenas propiedades mecánicas. Se desea mejorar, especialmente, el comportamiento de fogging.

40 Acorde a ello se hallaron las materias moldeables definidas al comienzo, para piezas de faros. Los modos de ejecución preferidos se desprenden de las reivindicaciones.

45 Como componente (A), las materias moldeables acordes a la invención contienen 10 a 99,9, preferentemente, 30 a 99 y de modo especialmente preferido, 30 a 90% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico.

En general los poliésteres A) se utilizan en base a ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto de dihidroxi alifático o aromático.

50 Un primer grupo de poliésteres preferidos son los polialquilenotereftalatos, especialmente, aquellos con 2 a 10 átomos de C por parte de alcohol.

55 Tales polialquilenotereftalatos son conocidos y también están descritos en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal, proveniente del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede ser sustituido, por ejemplo, por un halógeno como cloruro y bromo, o por un grupo alquilo C₁-C₄, como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i-, o t-butilo.

Estos polialquilenotereftalatos pueden ser elaborados de manera conocida, a partir de la conversión de ácidos dicarboxílicos aromáticos cuyos ésteres u otros derivados que conforman ésteres con compuestos dihidroxi alifáticos.

60 Como ácidos dicarboxílicos preferidos mencionaremos al ácido dicarboxílico de 2,6-naftalina, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta un 30% en mol, preferentemente, no más de un 10% en mol de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser reemplazados por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adipínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácidos ciclohexandicarboxílicos.

65 De los compuestos dihidroxi alifáticos se prefieren los dioles con 2 a 6 átomos de carbono, especialmente 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-hexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

ES 2 318 782 T3

Como poliésteres especialmente preferidos (A) mencionaremos los polialquilenotereftalatos, derivados de los alcandioles con 2 a 6 átomos de C. De estos se prefieren, sobre todo, polietilentereftalato, polipropilentereftalato y polibutilentereftalato o sus mezclas. Además se prefieren los PET y/o PBT, que contienen hasta un 1% en peso, preferentemente hasta 0,75% en peso de 1,6-hexandiol y/o 2-metil-1,5-pentandiol como unidades monómeras adicionales.

5 La cifra de viscosidad de los poliésteres (A) se encuentra, en general, en el área de 50 a 220, preferentemente, de 80 a 160 (medido en una solución de 0,5% en peso en una mezcla de fenol/o-diclorbenzol (relación de peso 1:1 a 25°C) acorde a ISO 1628.

10 Sobre todo se prefieren los poliésteres cuyo contenido de grupo carboxilo es de hasta 100 mval/kg, preferentemente, hasta 50 mval/kg y de modo preferido, sobre todo, hasta 40 mval/kg de poliésteres. Tales poliésteres pueden ser elaborados, por ejemplo, acorde al procedimiento de la memoria DE-A 44 01 055. El contenido de grupo carboxilo se determina, usualmente, a través de un procedimiento de titración (por ejemplo, potencimetría).

15 Las materias moldeables preferidas, sobre todo, contienen como componentes A) una mezcla de poliésteres, diferentes a PBT, por ejemplo, polietilentereftalato (PET). LA proporción, por ejemplo, de polietilentereftalato en la mezcla es, preferentemente, de hasta 50, especialmente, 10 a 35% en peso respecto del 100% en peso de A).

20 Además es ventajoso utilizar, eventualmente, material reciclado de PET (también denominado scrap-PET) en la mezcla con los polialquilentereftalatos como PBT.

Por bajo material reciclado entendemos, en general:

25 1) los denominados materiales reciclados post-industriales: Se trata, en este caso, de desechos de producción de la policondensación o durante el procesamiento, por ejemplo, de bebederos en el tratamiento de moldeo por inyección, materia prima del tratamiento de moldeo por inyección o extrusión, o recortes de los bordes de placas o películas extrusionadas.

30 2) Materiales reciclados post consumidor: En este caso se trata de artículos de plástico que se recolectan y se procesan tras el uso por parte del consumidor. Los artículos que predominan ampliamente en lo que respecta a la cantidad son botellas moldeadas por soplado de PET, para agua mineral, refrescos y jugos.

35 Ambos tipos de material reciclado pueden presentarse en forma de material molido o en forma de granulado. En el último caso, tras la separación y limpieza los materiales reciclados crudos se funden y granulan en una extrusionadora. De esta manera, en general se simplifica el tratamiento, el corrimiento y la dosificabilidad para los demás pasos de procedimiento.

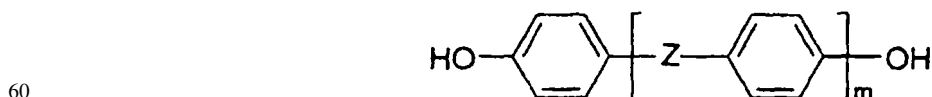
40 Los materiales reciclados, presentes ya sea granulados o como material molido, pueden utilizarse presentando largos máximos de los bordes menores a 10 mm, preferentemente, menores a 8 mm.

45 A causa de la fisión hidrolítica de los poliésteres durante el procesamiento (debido a rastros de humedad) se recomienda secar previamente el material reciclado. Los restos de humedad tras el secado son, preferentemente, <0,2%, de modo especialmente preferido, <0,05%.

Como otro grupo podemos mencionar poliésteres completamente aromáticos que se desprenden de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxi aromáticos.

50 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en los polialquilentereftalatos. Se prefieren las mezclas de 5 a 100% en mol de ácido isoftálico y 0 a 95% en mol de ácido tereftálico, sobre todo, mezclas de, aproximadamente, 80% ácido tereftálico con 20% de ácido isoftálico, hasta mezclas aproximadamente equivalente de estos dos ácidos.

55 Los compuestos dihidroxi aromáticos tienen, preferentemente, la fórmula general



65 en la cual Z representa un grupo alquileo o cicloalquileo con hasta 8 átomos de C, un grupo arileno con hasta 12 átomos de C, un grupo carbonil, un grupo sulfonil, un átomo de oxígeno o de azufre o un enlace químico y m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos también pueden presentar, como sustituyentes en los grupos fenílicos, grupos alquilo o alcoxi C₁-C₆ y flúor, cloro o bromo.

ES 2 318 782 T3

Como sustancia madre de estos compuestos mencionaremos, por ejemplo:

dihidroxidifenil,

5 di-(hidroxifenil)alcano,

di-(hidroxifenil)cicloalcano,

di-(hidroxifenil)sulfuro,

10 di-(hidroxifenil)éter,

di-(hidroxifenil)cetona,

15 di-(hidroxifenil)sulfóxido,

α,α' -di-(hidroxifenil)-dialquilbenzol,

di-(hidroxifenil)sulfon,

20 di-(hidroxibenzoil)benzol

resorcina e

25 hidroquinona, así como sus derivados de núcleo alquilado o núcleo halogenado.

Entre ellos se prefieren:

30 4,4'-dihidroxidifenil,

2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano

α,α' -di-(4'-hidroxifenil)-p-diisopropilbenzol,

35 2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano y

2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,

40 así como, sobre todo,

2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano

45 2,2-di-(3',5'-diclorodihidroxicifenil)propano,

1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,

3,4'-dihidroxicibenzenona,

50 4,4'-dihidroxicifenilsulfona y

2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil) propano

55 o sus mezclas.

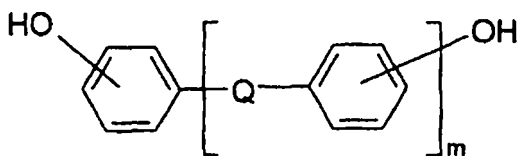
Naturalmente también se pueden utilizar mezclas de polietilentereftalatos y poliésteres completamente aromáticos. Éstos contienen, en general, 20 a 98% en peso de polietilentereftalato y 2 a 80% en peso de poliésteres completamente aromáticos.

Naturalmente, también se pueden utilizar copolímeros de bloques de poliéster como copolietésteres. Este tipo de productos son conocidos y están descritos en la bibliografía, por ejemplo, en la memoria USA 3 651 014. También en el comercio se pueden adquirir productos correspondientes, por ejemplo, Hytrel® (DuPont).

65

ES 2 318 782 T3

Como poliésteres se deben entender, acorde a la invención, también los policarbonatos libres de halógeno. Los policarbonatos libres de halógeno adecuados son, por ejemplo, aquellos en base a difenoles de la fórmula general



10 en la cual, Q representa un enlace simple, un grupo alquilo C_1 a C_8 , un grupo alquilideno C_2 a C_3 , un grupo C_3 a C_6 cicloalquilideno, un grupo amileno C_6 a C_{12} , y significa, asimismo, -O-, -S- o -SO₂- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles también pueden presentar sustituyentes como alquilo C_1 a C_6 o C_1 a C_6 .

15 Los difenoles preferidos de la fórmula son, por ejemplo hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxicidifenil, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefiere, especialmente, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

20 Tanto los homopolicarbonatos como los policarbonatos son adecuados como componentes A, además del -homopolímero bisfenol A, se prefieren los copolicarbonatos de bisfenol A.

25 Los policarbonatos adecuados pueden ser de cadena ramificada, de manera conocida, a saber, preferentemente a través de la incorporación de 0,05 a 2,0% en mol, en relación a la suma de los difenoles implementados, en, al menos, compuestos trifuncionales, por ejemplo, tales con tres o más de tres grupos OH fenolicos.

30 Demostraron ser especialmente adecuados los policarbonatos que presentan unas viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, especialmente, de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a los pesos moleculares medios M_w (valor medio de peso) de 10 000 a 200 000, preferentemente, de 20 000 a 80 000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general se conocen o se pueden elaborar acorde a procedimientos conocidos.

35 La obtención de los policarbonatos puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la conversión de difenoles con fosgeno, según el procedimiento de interfase, o con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), asimismo, el peso molecular respectivo por regular se obtiene, de manera conocida, a través de una cantidad correspondiente de interruptores de cadena. (en lo que respecta a los policarbonatos que contienen polidioranosiloxano, véase, por ejemplo, DE-OS 33 34 782).

40 Interruptores de cadena adecuados son, por ejemplo fenol, p-t-butilfenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, como 4-(1,3-tetrametil-butil)-fenol, acorde a la memoria DE-OS 28 42 005, o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo acorde a la memoria De-A 35 06 472, como p-nonilfenil, 3,5-di-t-butilfenol, pt-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

45 Policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están compuestos por difenoles libres de halógeno, interruptores de cadena libres de halógeno y, eventualmente, ramificadores libres de halógeno, asimismo, el tenor de cantidades de ppm de cloro saponificable, que resulta, por ejemplo, de la fabricación de policarbonatos con fosgeno acorde al procedimiento de interfase, no puede ser contemplado como con contenido de halógeno, en el sentido de la invención. Este tipo de policarbonatos con contenido de ppm de cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno, en el sentido de la invención.

50 Como otro componente adecuado A) mencionaremos poliéstercarbonatos amorfos, asimismo, durante la elaboración, se reemplazó el fosgeno por unidades de ácido dicarboxílico aromático, como ácido isoftálico y/o unidades de ácido tereftálico. Para mayores detalles se hace referencia a la memoria EP-A 711 810.

55 Otros copolicarbonatos adecuados con radicales cicloalquilo como unidades monómeras están descritos en la memoria EP-A 365 916.

60 Además se puede reemplazar el bisfenol A por bisfenol TMC. Este tipo de policarbonatos se pueden adquirir bajo la denominación comercial APEC HT[®] de la compañía Bayer.

Componente B

65 Como componente B se implementa, acorde a la invención, al menos un terpolímero, o una mezcla de dos o más, por ejemplo, tres a cinco terpolímeros de diferente estructura, por ejemplo, de cadena ramificada o lineal, o de diferente construcción monómera, por ejemplo, estático o en forma de bloque. Entre ellos se prefiere utilizar como componente B, un terpolímero de un tipo. Entre los terpolímeros preferidos podemos contar aquellos que presentan una construcción preferentemente lineal y esencialmente estadística.

ES 2 318 782 T3

Como componente monómero b1) se utiliza un monómero vinilaromático o una mezcla de dos o más, por ejemplo, tres a cinco diferentes monómeros vinilaromáticos. Como monómeros vinilaromáticos se pueden utilizar, por ejemplo, estírol y estíroles sustituidos, como alquilo C₁ a C₈, estíroles de núcleo alquilado, como p-metilrstírol o t-butílestírol. Se prefieren especialmente, entre ellos, el estírol y el α -metílestírol o sus mezclas. Como b1) se utiliza, especialmente, estírol solo.

El componente monómero b2) apartir del cual se puede obtener el terpolímero B, puede ser uno o una mezcla de dos o más, por ejemplo, tres a cinco diferentes C₁-bis-C₄-alquilo(met)acrilatos, entre los cuales se utiliza, preferentemente, metílmecacrilato. Pero como b2) también se puede utilizar metacrilnitrilo o acrilnitrilo. Además es posible utilizar, como b2), una mezcla de uno o múltiples C₁-bis-C₄-alquil(met)acrilatos y metacrilnitrilo o acrilnitrilo. Como b2) se utiliza de modo especialmente preferido el acrilnitrilo solo.

Al menos un monómero, que contiene un anhídrido α,β insaturado o, por ejemplo, una mezcla de dos o más, por ejemplo, tres a cinco monómeros de ese tipo, se utilizan, acorde a la invención, como componente monómero b3) para la obtención del terpolímero B. Como tal se pueden utilizar compuestos aromáticos como así también alifáticos con, al menos, un grupo anhídrido. Se prefieren los monómeros que no presentan más de un grupo anhídrido. Se prefiere especialmente utilizar anhídrido de ácido maleico como b3).

La cantidad del componente b3) en el terpolímero es, acorde a la invención, de 0,1 a 10, de modo especialmente preferido, de 0,2 a 6, sobre todo, de 0,2 a 4% en peso, en relación al peso total de los componentes b1) a b3), que suman el 100% en peso. La proporción de los otros dos componentes, b1) y b2) puede variar ampliamente y e orienta, principalmente, a la miscibilidad requerida del componente A. En general, la proporción del componente b1) es de 60 a 94,9, preferentemente, de 61,5 a 89,9, de modo preferido, sobre todo, de 68 a 84,9% en peso, en relación al peso total de los componentes b1) a b3), que juntos suman el 100% en peso. Correspondientemente, el componente b2) está contenido en los terpolímeros en una cantidad de 5 a 36, preferentemente, de 10 a 35, de modo especialmente preferido, de 15 a 29% en peso.

El peso molecular del terpolímero puede variar ampliamente. Los pesos moleculares medios en el área de los 60.000 a 350.000 g/mol demostraron ser muy adecuados. Frecuentemente son ventajosos los pesos moleculares en el área de 80.000 a 300.000 g/mol. Los terpolímeros especialmente preferidos presentan un peso molecular en el área de 90.000 a 210.000 g/mol. A su vez, los pesos moleculares indicados son valores de peso medios, determinados mediante GPC, como se describió anteriormente.

Para la obtención de terpolímeros B se pueden utilizar diferentes procedimientos, según la construcción estructural deseada. Los terpolímeros se obtienen, preferentemente, mediante polimerización radical, de modo especialmente preferido, mediante polimerización en solución continua. Para ello, los monómeros pueden ser disueltos, por ejemplo, en metílelilcetona y la polimerización se puede iniciar o bien térmicamente o, en caso de ser deseado, o posible, se le puede agregar a la solución un iniciador, como un peróxido. La mezcla de reacción en general es polimerizada varias horas a altas temperaturas y luego es procesada.

La proporción del componente B en las materias moldeables acordes a la invención en general se adapta a los requerimientos del producto. Las materias moldeables acordes a la invención contienen, preferentemente, 0,1 a 50, de modo especialmente preferido, 0,5 a 20, especialmente, 1 a 15% en peso, en relación al peso total del componente A a C del terpolímero B.

Como componente C) las materias moldeables acordes a la invención pueden contener 0 a 60, especialmente, hasta 50% en peso de otras sustancias adicionales y medios auxiliares para el procesamiento.

Como componente C) las materias moldeables acordes a la invención pueden contener 0 a 5, preferentemente, 0,05 a 3 y de modo especialmente preferido, 0,1 a 2% en peso de, al menos, un éster o una amida de ácidos carboxílicos saturados o insaturados alifáticos con 10 a 40, preferentemente, 16 a 22 átomos de C con alcoholes, o aminas, alifáticos saturados con 2 a 40, preferentemente, 2 a 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden tener una valencia de 1 o 2. A modo ejemplo mencionaremos el ácido pelargónico, el ácido palmítico, el ácido laurínico, el ácido margárico, el ácido dodecanodioico, el ácido behénico y, de modo especialmente preferido, el ácido esteárico, el ácido caprínico, así como el ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden tener una valencia de 1 a 4. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, stearylalcohol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, asimismo, se prefieren la glicerina y la pentaeritrita.

Las aminas alifáticas pueden tener una valencia de 1 a 3. Ejemplos de ello son la estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, asimismo, se prefieren sobre todo la etilendiamina y la hexametilendiamina. Ésteres o amidas preferidos son, correspondientemente, diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, estearato de etilendiamina, monopalmitrato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y estearato de pentaeritrito.

ES 2 318 782 T3

También se pueden implementar mezclas de diferentes ésteres o amidas, o ésteres con amidas en combinación, con una libre relación de mezcla.

5 Otras sustancias adicionales usuales C) son, por ejemplo, en cantidades de 40, preferentemente hasta 30% en peso de productos de polimerización con elasticidad de caucho (también denominados, frecuentemente, modificadores de resistencia al choque, elastómeros o cauchos).

10 En general se trata de productos de copolimerización que, preferentemente, están constituidos a partir de, al menos, dos de los siguientes monómeros: Etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estirolo, acrilnitrilo y éster de ácido de acrílo o metacrilo con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

15 Este tipo de polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo. 14/1 (Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406, y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (plásticos endurecidos) (Applied Science Publishers, London, 1977).

A continuación se presentarán algunos tipos preferidos de dichos elastómeros.

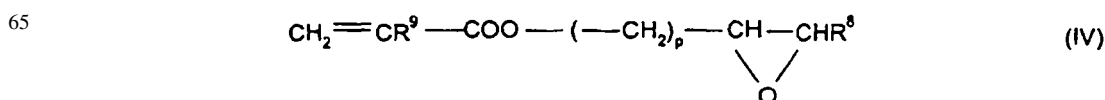
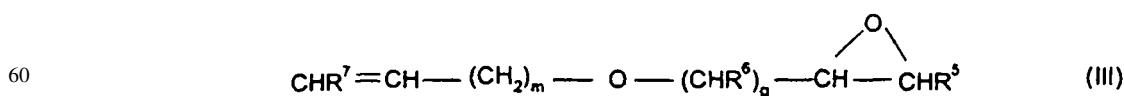
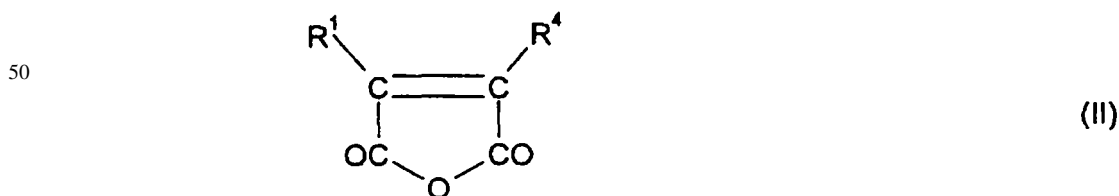
20 Los tipos preferidos de dichos elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o los cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Los cauchos EPM en general ya no presentan dobles enlaces, mientras que los cauchos EPDM pueden presentar 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

25 Como dieno-monómeros para cauchos EPDM emncionaremos, por ejemplo, dienos conjugados, como isopreno y 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, ciclohexadienos, cyclooctadienos y dicitopentadieno, así como norbornenos de alqueno, como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno; 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metiltriciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren el hexa-1,5-dieno, 5-ethylidennorborneno y dicitopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos EPDM es, preferentemente, de 0,5 a 50, de modo especialmente preferido, de 1 a 8% en peso, en relación al peso total del caucho.

35 Los cauchos EPM o EPDM pueden presentar injertos, preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Mencionaremos aquí, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo, glicidil(met)acrilato, así como anhídrido de ácido maleico.

40 Otro grupo de cauchos preferidos son los copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de dichos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener, también, ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos, por ejemplo, éster y ahidridos y/o grupos epoxi que contienen monómeros. Estos derivados de ácidos dicarboxílicos o grupos epoxi que contiene monómeros se incorporan, preferentemente, por adición de grupos de ácido dicarboxílico o epoxi que contienen monómeros de la fórmula general I o II o III o IV, a la mezcla de monómeros en el caucho



ES 2 318 782 T3

en donde R^1 a R^9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10 y p un número entero de 0 a 5.

5 Los radicales R^1 a R^9 representan, preferentemente, hidrógeno, asimismo, m representa 0 o 1 y g, 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

10 Los compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi, de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como glicidilacrilato, glicidilmetacrilato y los ésteres con alcoholes terciarios, como t-butilacrilato. Aunque estos últimos no presentan grupos carboxilos libres, en su comportamiento se acercan a los ácidos libres y por ello son denominados monómeros con grupos carboxilos latentes.

15 Ventajosamente, los copolímeros consisten en 50 a 98% en peso de etileno, 0,1 a 20% en peso de grupos epoxi que contienen monómeros y/o ácido metacrílico y/o grupos de anhídrido de ácido que contienen monómeros, así como cantidades restantes de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren especialmente los productos de copolimerización de

20 50 a 98, especialmente, 55 a 95% en peso de etileno,

0,1 a 40, especialmente, 0,3 a 20% en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico, y

25 1 a 45, especialmente, 10 a 40% en peso de n-butilacrilato y/o 2-etilhexilacrilato.

Otros ésteres preferidos del ácido acrílico y/o metacrílico son los metil, etil, propil e i- ó t-butilésteres.

30 Además se pueden utilizar vinilésteres y viniléteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden ser obtenidos según procedimientos conocidos, preferentemente, por copolimerización estadística bajo presión y temperatura elevadas. Los procedimientos correspondientes son conocidos.

35 Los elastómeros preferidos también son productos de polimerización por emulsión, cuya elaboración se describe, por ejemplo, en la monografía de Blackley "Emulsion Polymerization" (Polimerización por emulsión). Los emulsificantes y catalizadores aplicables son conocidos.

40 En principio se pueden utilizar elastómeros constituidos de modo homogéneo pero también aquellos con una estructura en estratos o capas. La construcción en estratos se determina por el orden de adición de cada monómero individual; también la morfología de los polímeros es influenciada por este orden de adición.

45 Mencionaremos, sólo a modo de ejemplo para la elaboración de la pieza de caucho de los elastómeros, a los acrilatos como, por ejemplo, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, correspondientes metacrilatos, butadieno e isoprenos así como sus mezclas. Estos monómeros pueden ser copolimerizados con otros monómeros como, por ejemplo, estirolo, acrilnitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos como metilmetacrilato, metilacrilato, etilacrilato y propilacrilato.

50 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C) de los elastómeros puede ser el núcleo, la envoltura exterior o una cubierta intermedia (en el caso de elastómeros con una construcción de más de dos envolturas); en el caso de elastómeros de múltiples envolturas, varias capas pueden consistir en una fase de caucho.

55 Si además de la fase de caucho, uno o múltiples componentes rígidos más (con temperaturas de transición vítrea mayores a 20°C) integran la construcción del elastómero, estos se obtienen, en general, por polimerización de estirolo, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, α -metilestirolo, p-metilestirolo, ésteres de ácidos acrílicos y ésteres de ácidos metacrílicos como metilacrilato, etilacrilato y metilmetacrilato como monómeros principales. Además se pueden utilizar cantidades reducidas de otros comonómeros.

60 En algunos casos resultó ventajosa la utilización de productos de polimerización por emulsión que presentan grupos reactivos en la superficie. Tales grupos son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida, así como grupos funcionales que pueden ser introducidos por coaplicación de monómeros de la fórmula general, en donde los sustituyentes pueden tener los siguientes significados:

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

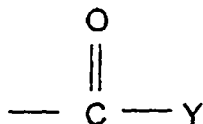
65 R^{11} hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_8 o un grupo arilo, especialmente, fenil,

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

ES 2 318 782 T3

R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo C₆ a C₁₂, que, eventualmente, pueden ser sustituidos con grupos que contienen O o N,

X un enlace químico, un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o un grupo arileno C₆ a C₁₂ o



Y O-Z o NH-Z y Z un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o un grupo amileno C₆ a C₁₂.

También los injertos de monómeros descritos en la memoria EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como otro ejemplo mencionaremos también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o del ácido metacrílico como (n-t-butilamino)-etilmetacrilato, (n,n-dimetilamino)etilacrilato, (n,n-dimetilamino)-metilacrilato y (n,n-dietilamino)etilacrilato.

Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar reticuladas. Como monómeros de efecto reticulado mencionaremos, por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenzol, dialilftalato y dihidrodiclopentadienilacrilato, así como los compuestos descritos en la memoria EP-A 50 265.

Además se pueden utilizar los denominados monómeros reticulados por injerto (graft-linking monomers), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables que reaccionan con diferentes velocidades durante la polimerización. Preferentemente se utilizan los compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza o polimerizan notablemente más lento. Las diferentes velocidades de polimerización tienen como consecuencia una proporción de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si posteriormente se injerta otra fase sobre este caucho, los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan, al menos parcialmente, con el injerto de monómero, conformando enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada, al menos parcialmente, a través de enlaces químicos, a la base del injerto.

Ejemplos de tales monómeros reticulados por injerto son los monómeros que contienen grupos alil, especialmente, ésters de alil de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente como alilacrilato, alilmetacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilitaconato o los correspondientes enlaces monoalil de estos ácidos dicarboxílicos. Además existe una gran cantidad de otros monómeros reticulados por injerto adecuados; para mayores detalles se refiere, por ejemplo, a la memoria US-PS 4 148 846.

En general, la proporción de estos monómeros reticulados en el polímero modificado para alto impacto es de hasta 5% en peso, preferentemente, no más de 3% en peso en relación al polímero modificado para alto impacto.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 318 782 T3

A continuación se presentan algunos productos de polimerización por emulsión preferidos. En primer lugar deben mencionarse los productos de polimerización por injerto con un núcleo con, al menos, una envoltura exterior, con la siguiente construcción:

Tipo:	Monómero para el núcleo	Monómero para la envoltura
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, n-butilacrilato, etilhexilacrilato o sus mezclas	estireno, acrilnitrilo, metilmetacrilato
II	Como en I pero utilizando asimismo reticuladores	Como en I
III	Como en I o II	n-butilacrilato, etilacrilato, metilacrilato, buta-1,3-dieno, isopreno, etilhexilacrilato
IV	Como en I o II	Como en I o III pero utilizando, asimismo, monómeros con grupos reactivos, como descrito en este caso
V	estireno, acrilnitrilo, metilmetacrilato o sus mezclas	Primera cobertura de monómeros como descrito en I y II para el núcleo segunda cobertura como descrito en I y IV para la cobertura

Estos productos de polimerización, especialmente, polímeros ABS y/o ASA, en cantidades de hasta 40% en peso, se utilizan preferentemente para la modificación para alto impacto de PBT, eventualmente, en mezclas con hasta 40% en peso de polietilentereftalato. Los productos de mezcla correspondientes se pueden adquirir bajo la denominación comercial Ultradur[®]S (anteriormente Ultrablend[®]S de BASF AG).

En lugar de productos de polimerización por injerto con una construcción de múltiples envolturas también se pueden utilizar elastómeros homogéneos, es decir, de una capa, de buta-1,3-dieno, isopreno y n-butilacrilato o sus copolímeros. También estos productos pueden ser elaborados mediante coaplicación de monómeros reticulados o monómeros con grupos reactivos.

Ejemplos para productos de polimerización por emulsión son n-butilacrilato/(copolímeros de ácido metacrílico, copolímeros n-butilacrilato/ glicidilacrilato o n-butilacrilato/glicidilmetacrilato, productos de polimerización por injerto con un núcleo interno de n-butilacrilato o en base a butadieno y una envoltura exterior de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etilenos con comonómeros que producen grupos reactivos.

Los elastómeros descritos también pueden ser elaborados según otros procedimientos usuales, por ejemplo, por polimerización por suspensión.

También se prefieren los cauchos siliconados, como los descritos en las memorias DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

Naturalmente, también se pueden utilizar las mezclas de los tipos de caucho presentados.

Como material de relleno C) de fibras o en forma de partículas, se mencionan fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, tiza, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que se utilizan en cantidades de hasta 50% en peso, especialmente, hasta 40%.

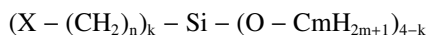
Como material de relleno preferido, en forma de fibra, mencionamos fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, asimismo, se prefieren especialmente las fibras de vidrio de vidrio tipo E. Éstas pueden ser implementadas como rovings o vidrio de corte en las formas usuales en el mercado.

ES 2 318 782 T3

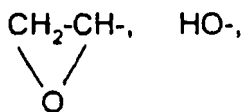
Se prefieren especialmente las mezclas de fibra de vidrio C) con componente B) en una proporción de 1 : 100 a 1 : 2, y, preferentemente, de 1 : 10 a 1 : 3.

El material de relleno en forma de fibras puede ser tratado superficialmente previamente con un compuesto de silano para una mejor compatibilidad con los termoplásticos.

Los compuestos de silano adecuados son aquellos de la fórmula general



en la cual lo sustituyentes poseen los siguientes significados:



n un número entero de 2 a 10, preferentemente, 3 a 4

m un número entero de 1 a 5, preferentemente, 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferentemente, 1.

Los compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano y los correspondientes silanos que contienen, como sustituyente x, un grupo glicidil.

Los compuestos de silano se utilizan, en general, en cantidades de 0,05 a 5, preferentemente, 0,5 a 1,5, y de manera especialmente preferida, de 0,8 a 1% en peso (respecto de D), para el revestimiento de superficie.

También son adecuados los materiales de relleno minerales, en forma de aguja.

En el sentido de la presente invención, entendemos bajo material de relleno mineral en forma de aguja, un material de relleno mineral con una forma de aguja muy marcada. A modo de ejemplo mencionamos la wollastonita en forma de aguja. El mineral presenta, preferentemente, una relación de largo-ancho de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. El material de relleno mineral puede, eventualmente, ser tratado previamente con el compuesto de silano mencionado anteriormente; pero el tratamiento previo no es un requisito necesario.

Como otro material de relleno mencionaremos el caolín, el caolín calcinado, la wollastonita, el talco y la tiza.

Como componente C), las materias moldeables acordes a la invención contienen, preferentemente, talco, que es un silicato de magnesio hidratado de la composición $Mg_3 [(OH)_2/Si_4O_{10}]$ o $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$. Los denominados filosilicatos de triple capa presentan una construcción de cristal triclina, monoclina o romboidal con un aspecto en forma de hojas. Como demás oligoelementos pueden hallarse Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, asimismo, el grupo OH puede ser reemplazado parcialmente por fluoruro.

Especialmente preferida es la implementación de talco, cuyo tamaño de las partículas es en un 99,5%, $< 20 \mu m$. La distribución del tamaño de las partículas es determinada, usualmente, por análisis de sedimentación DIN 6616-1, y es, preferentemente, de:

$< 20 \mu m$ 99,5% en peso

$< 10 \mu m$ 99% en peso

$< 5 \mu m$ 85% en peso

$< 3 \mu m$ 60% en peso

$< 2 \mu m$ 43% en peso.

Tales productos se pueden adquirir en el mercado como Micro-Talc I.T. extra (Omya). El talco se encuentra en cantidades de 0,01 a 20% en peso en las materias moldeables.

ES 2 318 782 T3

Como componente C), las materias moldeables termoplásticas acorde a la invención pueden contener elementos auxiliares de procesamiento, como estabilizadores, retardadores de oxidación, medios contra la disolución del calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes deslizantes y desmoldantes, agentes tintóreos como colorantes y pigmentos, agentes formadores de gérmenes cristalinos, ablandantes, etc.

Como ejemplo de retardadores de oxidación y de estabilizadores de calor mencionaremos fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias como difenilaminas, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1% en peso, en relación al peso de las materias moldeables termoplásticas.

Como estabilizadores UV, utilizados, en general, en cantidades de hasta 2% en peso en relación con la materia moldeable, mencionaremos diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

Se pueden agregar, como agentes de teñido, pigmentos inorgánicos como óxido de titanio, azul ultramar, óxido de hierro y negro de carbono, además, pigmentos orgánicos como ftalocianina, quinacridona, perileno, así como colorantes como nigrosina antraquinona.

Como agentes formadores de gérmenes cristalinos se puede utilizar óxido de aluminio, dióxido de silicio y, preferentemente, talco.

Otros agentes deslizantes y desmoldantes se utilizan, en general, en cantidades de hasta un 1% en peso. Se prefieren los ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), cuyas sales (por ejemplo, estearato de Ca o de Zn) o cera montana (mezclas de ácidos carboxílicos insaturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como montanato de Ca o de Na, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

Como ejemplo de ablandantes mencionaremos dioctiléster de ácido ftálico, dibencil éster de ácido ftálico, butilbencil éster de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, n-(n-butyl)benzolsulfonamida.

Las materias moldeables acordes a la invención aún pueden contener 0 a 2% en peso de productos de polimerización de etileno que contienen flúor. En este caso se trata de productos de polimerización del etileno con un contenido de flúor de 55 a 76% en peso, preferentemente, 70 a 76% en peso.

Ejemplos de ello son el politetrafluoretileno (PTFE), copolímero de tetrafluoretilenhexafluorpropileno o productos de copolimerización de tetrafluoretileno con cantidades reducidas (en general de hasta 50% en peso) de monómeros polimerizables, insaturados etilénicamente. Estos son descritos, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers" (Vinilo y polímeros relacionados), Editorial Wiley, 1952, páginas 484 a 494, y por Wall en "Fluoropolymers" (fluoropolímeros) (Wiley Interscience, 1972).

Estos productos de polimerización de etileno que contienen flúor se hallan distribuidos de manera homogénea en la materia moldeable y presentan, preferentemente, un tamaño de partículas d_{50} (valor medio) en el área de 0,05 a 10 μm , especialmente, de 0,1 a 5 μm . Estos tamaños de partículas reducidas se pueden obtener de manera especialmente preferida utilizando dispersiones acuosas de productos de polimerización de etileno que contienen flúor, y lograr su incorporación en una fundición de poliéster.

Las materias moldeables termoplásticas acordes a la invención pueden ser obtenidas según procesos conocidos en los que los componentes iniciales son mezclados en dispositivos de mezcla usuales como extrusionadoras de tornillo sinfín, molinos Brabender o molinos Banbury y luego son extrusionados. Tras la extrusión, el producto de extrusión puede ser refrigerado y triturado. También se pueden mezclar previamente componentes individuales y luego agregar el resto de las materias iniciales una a una y/o también mezcladas. Las temperaturas de mezcla se encuentran, en general, entre los 230 y 290°C.

Según otro un modo de trabajo preferido, los componentes B) así como los componentes C) pueden ser mezclados, confeccionados y granulados con un prepolímero. A continuación, en una fase sólida bajo gas inerte el granulado obtenido es condensado de modo continuo o discontinuo a una temperatura inferior al punto de fusión del componente A) hasta alcanzar la viscosidad deseada.

Las materias moldeables termoplásticas acordes a la invención para las piezas de faros para la aplicación en automóviles se caracterizan por una buena estabilidad dimensional y, al mismo tiempo, una buena mecánica.

Estos son adecuados para la obtención de piezas de faros de todo tipo, especialmente, para aplicaciones como piezas de lámparas, pantallas para faros o sus componentes, pantallas para lámparas o sus componentes.

ES 2 318 782 T3

Ejemplos

Componente A/1

- 5 Polibutilenotereftalato con una viscosidad VZ de 130 ml/g y un contenido de grupos carboxilo de 34 mva/kg (Ultradur[®] B 4500 der BASF AG) (VZ medida en una solución al 0,5% de fenol/o-diclorbenzol), 1: 1-mezclado a 25°C.

Componente A/2

- 10 PBT s. A/1 con una VZ de 105 ml/g ((Ultradur[®] B 2550 der BASF AG).

Componente B

- 15 Terpolímero en base a estírol/acrilnitrilo/MSA en una relación de 68/29,9/2,1, VZ (al 0,5% en DMF a 25°C) de 65 ml/g.

Componente C/1

- 20 Estearato de pentaeritrito (Loxiol[®] 1206 de la Firma Cognis).

Componente C/2

Talco

- 25 El procesamiento de extrusión se llevó a cabo a 260°C de los componentes.

- 30 Para evaluar las cualidades mecánicas se elaboraron barras de evaluación acordes a la Norma ISO 527-2 y se determinó la resistencia al choque acorde a la Norma ISO 179-1. A partir de las placas moldadas por inyección con las siguientes dimensiones: 60 x 60 x 2 mm, se llevó a cabo una medición de brillo a 20°C y un ángulo de 60°, acorde a la Norma DIN 67530, así como la contracción acorde a la Norma ISO 294 y el test de fogging acorde a la norma DIN 75201, 100°C, 16 h.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 318 782 T3

La composición de las materias moldeables y los resultados de las mediciones se pueden tomar de la tabla.

TABLA

	1	2	3	4
Componente A/1	94,80	94,80	64,80	61,62
Componente A/2			34,90	33,18
Componente B		5,00		5,00
Componente C/1	0,20	0,20	0,20	0,20
Componente C/2		5,00	0,10	
VZ (DIN 53728)	123,2	122,4	115,1	118,1
Fogging-Test acorde a DIN 75201 100°C, 16 h [mg]	0,18	0,09	0,15	0,00
Evaluación de brillo acorde a DIN 67530				
20°	71	80	70	82
60°	90	98	94	98
Mecánica				
Tensión con un máximo de: ISO 527 (N/mm)	57,1	58,1	60	58,7
Deformación por estiramiento (%)	3,6	3,6	9,3	3,7
Alargamiento de rotura (%)	35,2	54,2	16,8	31,6
Módulo E: ISO 527 (N/mm)	2518	2560	2678	2567
REsistencia al choque -30°C ISO 179-2 (kJ/m2) 140 127 142 123				
Contracción (60x60x2 mm) ISO 294 ancho cerca	1,646	1,398	1,992	1,454
23°C/16-24 h (en mm) ancho alejado	2,041	1,0834	2,545	1,841

REIVINDICACIONES

1. Piezas de faros para la aplicación en automóviles, de materias moldeables termoplásticas, que contienen

A) 10 a 99,9% en peso de, al menos, un poliéster termoplástico,

B) 0,1 a 50% en peso de, al menos, un terpolímero, que se puede obtener de

b1) al menos un monómero vinilaromático,

b2) al menos un alquilo(met)acrilato C₁ a C₄ o (met)acrilnitrilo y

b3) 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de los componentes b1) a b3), de, al menos, un monómero que contiene un anhídrido α,β insaturado, y

C) 0 a 60% en peso de otras sustancias adicionales,

asimismo, la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) es de un total de 100%.

2. Piezas de faros acordes a la reivindicación 1, en los cuales el tenor de b3) es de 0,2 a 6% en peso.

3. Piezas de faros acordes a la reivindicación 1 o 2, en las cuales las materias moldeables contienen, como componente C1), un éster o una amida de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40 átomos de C con alcoholes, o aminas, alifáticos saturados con 2 a 40 átomos de C.

4. Piezas de faros acordes a las reivindicaciones 1 a 3, en las cuales las piezas de los faros son: Piezas de lámparas, pantallas para faros u otros componentes, pantallas para lámparas u otros componentes.