



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

① Número de publicación: 2 358 852

(51) Int. Cl.:

C08K 7/14 (2006.01) CO8K 13/04 (2006.01)

(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 07802518 .6
- 96 Fecha de presentación : **07.08.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 2057223 97 Fecha de publicación de la solicitud: 13.05.2009
- 🗿 Título: Masas de moldeo de poliamida con estabilidad al envejecimiento térmico e hidrólisis mejorada.
- (30) Prioridad: 23.08.2006 EP 06119377

73 Titular/es: BASF SE 67056 Ludwigshafen, DE

Fecha de publicación de la mención BOPI: 16.05.2011

(72) Inventor/es: Eibeck, Peter; Engelmann, Jochen; Neuhaus, Ralf y Bernnat, Anka

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 16.05.2011

(74) Agente: Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 358 852 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## **DESCRIPCIÓN**

Masas de moldeo de poliamida con estabilidad al envejecimiento térmico e hidrólisis mejorada

La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen:

- (A) un 20 85 % en peso de al menos una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
- 5 (B) un 14,9 60 % en peso de fibras de vidrio.

15

20

- (C) un 0.01 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico.
- (D) un 0 1,5 % en peso de al menos un agente auxiliar de desmoldeo, y
- (E) un 0 30 % en peso de al menos un aditivo,
- ascendiendo la suma de porcentajes en peso de (A) (E) a 100. La invención se refiere además al empleo para la obtención de cuerpos moldeados de cualquier tipo, y a cuerpos moldeados que se obtuvieron a partir de las masas de moldeo según la invención.

Polímeros termoplásticos, como poliamidas, se emplean frecuentemente en forma de masas de moldeo reforzadas con fibras de vidrio como material de construcción para componentes que están expuestos a temperaturas elevadas durante su empleo y/o entran en contacto con líquidos. De este modo se puede llegar a deterioros termooxidativos y/o degradación hidrolítica del polímero. Ambos procesos pueden influir negativamente sobre la durabilidad de estos materiales. Mediante adición de estabilizadores térmicos se puede retardar ciertamente la aparición del deterioro termooxidativo, pero no se puede impedir de manera duradera que las propiedades de las poliamidas se modifiquen negativamente mediante acción del calor. Una modificación negativa de las propiedades de las poliamidas se expresa, a modo de ejemplo, en un descenso de los valores característicos mecánicos. Una mejora de la estabilidad al envejecimiento térmico y/o hidrólisis de poliamidas es absolutamente deseable, ya que de este modo se pueden alcanzar tiempos de operación más largos para componentes que están en contacto con líquidos y/o están expuestos a una temperatura elevada.

En el estado de la técnica se describen diversos modos de proceder para aumentar la estabilidad térmica y/o la estabilidad a la hidrólisis de polímeros termoplásticos, en especial de poliamidas.

- Por el manual de materiales sintéticos, 3. termoplásticos técnicos, 4. poliamidas, página 77 a 84, 1998 editorial Carl Hanser Münich, Viena, es conocido el empleo de diversos estabilizadores térmicos en poliamidas. Como estabilizadores se pueden emplear compuestos seleccionados a partir de fenoles con impedimento estérico y aminas secundarias.
- La WO 97/08222 se refiere a un procedimiento para la obtención de poliamidas mediante polimerización de ácidos dicarboxílicos con diaminas, ácidos aminocarboxílicos o lactamas, estando presente el ácido, o bien la amina en exceso, de modo que la proporción de grupos terminales ácido carboxílico respecto a amino en el polímero asciende al menos a 2,0 : 1,0. Las poliamidas que se obtienen mediante el procedimiento según la WO 97/08222, se distinguen por una viscosidad en fusión y fluidez mejoradas.
- La EP 0 129 974 A2 da a conocer componentes que son resistentes frente a agente anticongelante caliente, y que, además de poliamidas seleccionadas a partir de poliamida 66, poliamida 6 y poliamida 610, contienen un 0,1 a un 10 % en peso de un copolímero constituido por monómeros que presentan insaturación etilénica. Estos copolímeros presentan grupos funcionales en la cadena principal de polímero, que pueden reaccionar con los grupos terminales de la poliamida. Los grupos funcionales son preferentemente grupos ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico. A modo de ejemplo se emplea ácido acrílico o anhídrido de ácido maleico.
- 40 La EP 1 424 361 A1 da a conocer masas de moldeo que contienen un policondensado termoplástico, substancias de refuerzo, aditivos reticulables y otros componentes polímeros. Esta masa de moldeo se irradia con radiación beta, gamma, rayos X, UV o radiación electrónica a continuación del conformado termoplástico, y de este modo se reticula al menos parcialmente. Mediante el reticulado al menos parcial, las masas de moldeo termoplásticas según la EP 1 424 361 A1 presentan una estabilidad elevada frente a degradación hidrolítica.
- La JP 3200868 da a conocer mezclas de polímeros de poliamidas con componentes de mezcla apolares, hidrófobos, seleccionados, a modo de ejemplo, a partir de copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico, así como polipropileno modificado. Mediante la presencia de estos componentes de mezcla apolares, hidrófobos, se aumenta claramente la estabilidad a la hidrólisis.

Por el estado de la técnica es conocida la posibilidad de influir positivamente sobre la estabilidad térmica de poliamidas mediante adición de estabilizadores térmicos, y la viscosidad en fusión y fluidez de poliamidas mediante una determinada proporción de grupos terminales. Por lo demás, por el estado de la técnica es conocido el aumento de estabilidad a la hidrólisis de poliamidas mezclándose las poliamidas con copolímeros apolares, hidrófobos, que contienen monómeros seleccionados a partir de estireno, anhídrido de ácido maleico, polipropileno modificado o ácido acrílico. La polaridad reducida de la masa de moldeo termoplástico resultante de ello proporciona una estabilidad a la hidrólisis elevada. Otro método propuesto en el estado de la técnica para aumentar la estabilidad a la hidrólisis de masas de moldeo termoplásticas consiste en añadir aditivos reticulables y reticular los mismos mediante irradiación.

10 Es desfavorable que hasta la fecha no se consiguió aumentar la estabilidad a la hidrólisis de masas de moldeo termoplásticas que contienen fibras de vidrio como refuerzo, o aumentar la estabilidad a la hidrólisis de masas de moldeo termoplásticas reforzadas con fibras de vidrio sin el empleo de comonómeros o copolímeros hidrófobos.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición masas de moldeo termoplásticas reforzadas con fibras de vidrio, que se distinguen por una estabilidad térmica mejorada y una estabilidad a la hidrólisis mejorada. Esto tendrá lugar en especial sin el empleo de comonómeros o copolímeros hidrófobos. Otra tarea de la presente invención es poner a disposición componentes estables al calor y a la hidrólisis, que son obtenibles a partir de las masas de moldeo termoplásticas según la invención.

Por consiguiente, se encontraron las masas de moldeo definidas inicialmente. De las sub-reivindicaciones se pueden extraer formas de ejecución preferentes.

20 Los componentes aislados de las masas de moldeo termoplásticas según la invención se describen a continuación.

#### Componente (A)

15

Como componente (A), las masas de moldeo termoplásticas según la invención contienen un 20 a un 85 % en peso, preferentemente un 40 a un 75 % en peso de al menos una poliamida.

La poliamida presenta un número de grupos terminales amino primarios de ≥ 50 mmol/kg, preferentemente ≥ 60 mmol/kg. El número de grupos terminales amino primarios de las poliamidas empleables según la invención se puede ajustar en su obtención mediante una proporción apropiada de grupos terminales amino respecto a ácido carboxílico presentes en los monómeros. La presencia de este número especial de grupos terminales amino primarios contribuye a aumentar la estabilidad térmica y/o a la hidrólisis de las masas de moldeo termoplásticas según la invención.

La determinación de grupos terminales amino se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, por medio de titración de una disolución de poliamida en presencia de un indicador. A tal efecto, la poliamida se disuelve en una mezcla de fenol y metanol (por ejemplo un 75 % en peso de fenol y un 25 % en peso de metanol) bajo calentamiento. A modo de ejemplo, la mezcla se puede mantener en el punto de ebullición bajo reflujo hasta que se disuelve el polímero. La disolución refrigerada se mezcla con un indicador apropiado, o bien una mezcla de indicadores (por ejemplo disolución metanólica de naranja de bencilo y azul de metileno), y se titra con una disolución de ácido perclórico que contiene metanol en glicol hasta viraje de color. A partir del consumo en ácido perclórico se calcula la concentración de grupos terminales amino.

Alternativamente, la titración se puede llevar a cabo sin indicador, también mediante potenciometría con una disolución de ácido perclórico en etilenglicol, como se describe en la WO 92/26865 en la página 11.

40 La determinación de grupos terminales carboxilo se puede efectuar del mismo modo, por ejemplo, mediante titración de una disolución de poliamida bajo empleo de un indicador. A tal efecto se disuelve la poliamida en alcohol bencílico (fenilmetanol) bajo calentamiento, por ejemplo hasta ebullición, aplicándose un tubo ascendente y gas de nitrógeno. La disolución aún caliente se mezcla con un indicador apropiado (por ejemplo disolución propanólica de rojo de cresol), y se titra inmediatamente con una disolución alcohólica de hidróxido potásico (KOH disuelto en una mezcla de metanol, 1-propanol y 1-hexanol) hasta viraje de color. A partir del consumo de KOH se calcula la concentración de grupos terminales carboxilo.

Alternativamente, la titración se puede llevar a cabo sin indicador también mediante conductometría con una disolución de NaOH en alcohol bencílico, como se describe en la WO 02/26865 en las páginas 11-12.

En otra forma de ejecución preferente, la poliamida presenta una fracción molar de cadenas reguladas con una diamina de ≥ 30 % en moles, preferentemente ≥ 40 % en moles, de modo especialmente preferente ≥ 50 % en moles. La presencia de al menos un 30 % en moles de cadenas de polímero, que están reguladas con una diamina, contribuye concomitantemente a aumentar significativamente la estabilidad frente a degradación termooxidativa y la

estabilidad a la hidrólisis. En una forma de ejecución preferente, la diamina se añade a la mezcla de monómeros al comienzo de la polimerización. En otra forma de ejecución preferente, la diamina se dosifica posteriormente a la fusión de polímero en la obtención de la poliamida.

En otra forma de ejecución preferente, la poliamida presenta un índice de viscosidad de 100 a 250 ml/g, preferentemente 120 a 200 ml/g, de modo especialmente preferente 140 a 170 ml/g. El índice de viscosidad de las poliamidas según la invención contribuye igualmente a aumentar la estabilidad térmica y/o la estabilidad a la hidrólisis de las masas de moldeo termoplásticas. El índice de viscosidad VZ se mide en una disolución en ácido sulfúrico al 96 %, de concentración c = 5 g/l, correspondiente a ISO307.

5

30

35

40

45

Se describen poliamidas apropiadas, por ejemplo, en las solicitudes de patente US 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210. Se pueden emplear poliamidas alifáticas, parcialmente aromáticas o aromáticas, siendo preferentes poliamidas alifáticas. El concepto "poliamidas alifáticas" significa que las poliamidas están constituidas exclusivamente por monómeros alifáticos. El concepto "poliamidas parcialmente aromáticas" significa que las poliamidas están constituidas tanto por monómeros alifáticos, como también por monómeros aromáticos. El concepto "poliamidas aromáticas" significa que las poliamidas están constituidas exclusivamente por monómeros aromáticos.

A modo de ejemplo, se pueden obtener poliamidas apropiadas, por ejemplo, mediante condensación de cantidades correspondientes de un ácido dicarboxílico saturado o aromático con 4 a 12 átomos de carbono, con una diamina saturada o aromática, que presenta 2 a 14 átomos de carbono, o mediante condensación de ácidos aminocarboxílicos, o bien poliadición de lactamas correspondientes con 3 a 12 átomos de carbono.

También es posible emplear poliamidas que se han obtenido mediante copolicondensación de dos o más de los monómeros citados anteriormente, por ejemplo copolímeros de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametilendiamina, o copolímeros de caprolactama, ácido tereftálico y hexametilendiamina. Tales copoliamidas parcialmente aromáticas contienen un 40 a un 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Una fracción reducida de ácido tereftálico, preferentemente no más de un 10 % en peso de ácidos dicarboxílicos aromáticos empleados en suma, se puede substituir por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquellos en los que los grupos carboxilo están en posición para.

Como monómeros entran en consideración también diaminas cíclicas, como las de la fórmula general (I)

$$H_2N \longrightarrow \begin{array}{c} R^1 \\ R^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} NH_2 \\ R^3 \end{array}$$
 (I)

en la que R<sup>1</sup> significa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R<sup>2</sup> un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno, y R<sup>3</sup> un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno.

Diaminas (I) especialmente preferentes son bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-2,2-propano. Como otras diaminas (I) se citan 1,3- o 1,4-ciclohexanodiamina, o isoforondiamina.

Además de las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas contienen unidades que se derivan de ε-caprolactama y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina.

La fracción de unidades que se derivan de  $\varepsilon$ -caprolactama puede ascender a hasta un 50 % en peso, preferentemente un 20 a un 50 % en peso, en especial un 25 a un 40 % en peso, mientras que la fracción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina puede ascender a hasta un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 60 % en peso, y en especial un 35 a un 55 % en peso.

Las copoliamidas pueden contener tanto unidades de ε-caprolactama, como también unidades de ácido adípico y hexametilendiamina, en este caso se debe considerar que la fracción de unidades que están exentas de grupos aromáticos asciende al menos a un 10 % en peso, preferentemente al menos a un 20 % en peso. La proporción de unidades que se derivan de ε-caprolactama y de ácido adípico y hexametilendiamina no está sujeta en este caso a ninguna limitación especial.

La obtención de copoliamidas parcialmente aromáticas se puede efectuar, por ejemplo, según el procedimiento descrito en la EP-A-0 129 195 y la EP-A-0 129 196.

Otras copoliamidas apropiadas están constituidas esencialmente por un 30 a un 44 % en moles, preferentemente un 32 a un 40 % en moles, y en especial un 32 a un 38 % en moles de unidades que se derivan de ácido tereftálico, un 6 a un 20 % en moles, preferentemente un 10 a un 18 % en moles, y en especial un 12 a un 18 % en moles de unidades que se derivan de ácido isoftálico, un 43 a un 49,5 % en moles, preferentemente un 46 a un 48,5 % en moles, y en especial un 46,3 a un 48,2 % en moles de unidades que se derivan de hexametilendiamina, un 0,5 a un 7 % en moles, preferentemente un 1,5 a un 4 % en moles, y en especial un 1,8 a un 3,7 % en moles de unidades que se derivan de diaminas alifáticas cíclicas con 6 a 30, preferentemente 13 a 29, y en especial 13 a 17 átomos de carbono, preferentemente de la anterior fórmula general (I), un 0 a un 4 % en moles de otros monómeros que forman poliamida diferentes a los monómeros citados anteriormente, dando por resultado los porcentajes molares de componentes conjuntamente un 100 % en moles.

10

15

20

40

45

Como otros monómeros que forman poliamida se pueden emplear ácidos dicarboxílicos aromáticos, a modo de ejemplo ácidos tereftálicos e isoftálicos substituidos, como ácido 3-t-butilisoftálico, ácidos dicarboxílicos polinucleares, por ejemplo ácido 4,4'- y 3,3'-difenilcarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilmetanodicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 1,4- o 2,6-naftalindicarboxílico y ácido fenoxitereftálico.

Otros monómeros que forman poliamida se pueden derivar, por ejemplo, de ácidos dicarboxílicos con 4 a 16 átomos de carbono y diaminas alifáticas con 4 a 16 átomos de carbono, así como de ácidos aminocarboxílicos, o bien las correspondientes lactamas con 7 a 12 átomos de carbono. Como monómeros apropiados de estos tipos cítense en este caso sólo ácido subérico, ácido acelaico o ácido sebácico como representantes de ácidos dicarboxílicos alifáticos, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina o piperazina, como representantes de diaminas, y caprolactama, caprillactama, enantolactama, laurinlactama y ácido α-aminoundecanoico como representantes de lactamas, o bien ácidos aminocarboxílicos.

En el ámbito de la presente invención, "derivable de" o "derivado de" significan que se emplean los propios monómeros citados, o monómeros que resultan de los citados monómeros mediante adición de restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, iguales o diferentes.

Los puntos de fusión de estas copoliamidas se sitúan generalmente en el intervalo de 290 a 340°C, preferentemente de 292 a 330°C, estando vinculado este punto de fusión a una temperatura de transición vítrea elevada, por regla general > 100°C, en especial > 120°C, respectivamente en estado seco.

30 Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de estas copoliamidas, siendo arbitraria la proporción de mezcla

Procedimientos apropiados para la obtención de copoliamidas son conocidos por el especialista, véase también la EP-A-0 702 058.

En las masas de moldeo termoplásticas según la invención se emplea preferentemente una poliamida lineal, alifática. Estas poliamidas presentan un punto de fusión por encima de 200°C en una forma de ejecución preferente.

En las masas de moldeo termoplásticas se emplean de modo especialmente preferente poliamidas seleccionadas a partir del grupo constituido por amida de ácido polihexametilenadípico (nylon 66, poliamida 66), una mezcla de poliamidas con una fracción de poliamida 66 de al menos un 80 % en peso, o una copoliamida cuyos componentes son derivables en al menos un 80 % en peso de ácido adípico y hexametilendiamina, amida de ácido polihexametilenacelaico (nylon 69, poliamida 69), amida de ácido polihexametilensebácico (nylon 610, poliamida 610), amida de diácido polihexametilendodecanoico (nylon 610, poliamida 612), las poliamidas obtenidas mediante apertura de anillo de lactamas, como policaprolactama (nylon 6, poliamida 6), lactama de ácido poliheximidas que son obtenibles, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico o bajo temperatura elevada (nylon 46, poliamida 46), y mezclas de las mismas. Se describen procedimientos de obtención para poliamidas de esta estructura, por ejemplo, en la EP-A-0038 094, la EP-A-0 038 582 y la EP-A-0 039 524.

También se pueden obtener policaprolactama (nylon 6, poliamida 6) mediante una reacción de policondensación de ácido 6-amino-hexanoico.

En las masas de moldeo termoplásticas según la invención son muy especialmente preferentes poliamidas que son seleccionadas a partir del grupo constituido por amida de ácido polihexametilenadípico (nylon 6, poliamida 66), una mezcla de poliamidas con una fracción de poliamida 66 de al menos un 80 % en peso, o una copoliamida, cuyos componentes son derivables en al menos un 80 % en peso de ácido adípico y hexametilendiamina, policaprolactama (nylon 6, poliamida 6), o sus mezclas.

#### Componente (B)

5

10

15

25

30

35

40

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención contienen como componente (B) un 14,9 a un 60 % en peso, preferentemente un 20 a un 49 % en peso de fibras de vidrio.

En las masas de moldeo termoplásticas según la invención se pueden presentar todas las fibras de vidrio conocidas por el especialista y apropiadas para el empleo en masas de moldeo termoplásticas. Estas fibras de vidrio se pueden obtener según el procedimiento conocido por el especialista y, en caso dado, tratar superficialmente. Para la mejor compatibilidad con el material de la matriz, las fibras de vidrio pueden estar dotadas de un encolante, como se describe, por ejemplo, en la DE 10117715.

En una forma de ejecución preferente se emplean fibras de vidrio con un diámetro de 5 a 15 μm, preferentemente 7 a 13 μm, de modo especialmente preferente 9 a 11 μm.

La incorporación de fibras de vidrio se puede efectuar tanto en forma de fibras de vidrio cortadas, como también en forma de hebras continuas (rovings). La longitud de fibras de vidrio empleables asciende por regla general a 4 hasta 5 mm antes de la incorporación como fibras de vidrio cortadas en las masas de moldeo termoplásticas. Tras la elaboración de las fibras de vidrio, a modo de ejemplo mediante co-extrusión con los demás componentes, las fibras de vidrio se presentan habitualmente en una longitud media de 100 a 400 µm, preferentemente 200 a 350 µm.

#### Componente (C)

Como componente C, las masas de moldeo termoplásticas según la invención ascienden a un 0,01 hasta un 2 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 1,5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 1,5 % en peso de al menos un estabilizador térmico.

20 En una forma de ejecución preferente, los estabilizadores térmicos son seleccionados a partir del grupo constituido por

- compuestos de cobre mono- o divalente, por ejemplo sales de cobre mono- o divalente con ácidos inorgánicos u orgánicos, o fenoles mono- o polivalentes, los óxidos de cobre mono- o divalente, o los compuestos complejos de sales de cobre con amoniaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferentemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de ácidos hidrocianúricos, o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos. Son especialmente preferentes los compuestos de cobre monovalentes CuCl, CuBr, Cul, CuCN y Cu<sub>2</sub>O, así como los compuestos de cobre divalentes CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II). En tanto se emplee un compuesto de cobre, la cantidad de cobre asciende preferentemente a un 0,005 hasta un 0,5, en especial un 0,005 a un 0,3, y de modo especialmente preferente un 0,01 a un 0,2 % en peso, referido a la suma de componentes A) a E).

Los compuestos de cobre son comerciales, o bien su obtención es conocida por el especialista. El compuesto de cobre se puede emplear como tal o en forma de concentrados. En este caso se debe entender por concentrado un polímero, preferentemente de la misma naturaleza química que el componente (A), que contiene la sal de cobre en concentración elevada. El empleo de concentrados es un procedimiento habitual, y se aplica con especial frecuencia si se tienen que dosificar cantidades muy reducidas de una substancia de empleo. Los compuestos de cobre se emplean ventajosamente en combinación con otros halogenuros metálicos, en especial halogenuros alcalinos, como Nal, Kl, NaBr, KBr, ascendiendo la proporción molar de halogenuro metálico respecto a cobre a 0,5 hasta 20, preferentemente 1 a 10, y de modo especialmente preferente 2 a 5.

- Estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias, presentándose estos estabilizadores preferentemente en una cantidad de un 0,2 a un 2, preferentemente un 0,5 a un 1,5 % en peso,
- estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico, presentándose estos estabilizadores preferentemente en una cantidad de un 0,05 a un 1,5, preferentemente un 0,1 a un 1 % en peso, y
- mezclas de los estabilizadores citados anteriormente.
- Ejemplos especialmente preferentes de estabilizadores empleables según la invención a base de aminas aromáticas secundarias son aductos de fenilendiamina con acetona (Naugard A), aductos de fenilendiamina con linoleno, Naugard 445 (II), N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina (III), N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina (IV), o mezclas de dos o más de las mismas

Son ejemplos preferentes de estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico empleables según la invención N,N'-hexametilen-bis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionamida (V), éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-butanoico) (VI), propionato de 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (VII), 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol) (VIII), propionato de trietilenglicol-3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo) (IX), o mezclas de dos o más de los mismos

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

10

$$\left( \text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C=O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S} \right)$$
 (VII)

$$\begin{array}{c|c} & & \\ & &$$

#### Componente (D)

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden contener un 0 a un 1,5 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 1,5 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,1 a un 1 % en peso de un agente auxiliar de desmoldeo.

Agentes auxiliares de desmoldeo se añaden a la masa de moldeo para facilitar el desmoldeo del producto obtenido, es decir, el desprendimiento de la pieza moldeada del molde.

En una forma de ejecución preferente, los agentes de desmoldeo son seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos grasos y sus sales alcalinas, alcalinotérreas o de cinc, diamidas de alquilendiamina y ácidos grasos. De modo especialmente preferente se emplean agentes de desmoldeo seleccionados a partir del grupo constituido por montanato de calcio, ácido esteárico, ácido behénico, alcohol estearílico, estearato de alquilo y alquilamidas de ácido esteárico, así como ésteres de pentaeritrita con ácidos grasos de cadena larga, como estearina, estearato de Ca o Zn.

### Componente (E)

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden contener un 0 a un 30 % en moles, preferentemente un 0 a un 20 % en peso de otras substancias adicionales (aditivos).

Como aditivos se pueden emplear todos los aditivos conocidos por el especialista para masas de moldeo termoplásticas, que contienen poliamidas o copoliamidas. Estos son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos, cargas minerales, modificadores de tenacidad al impacto, agentes ignífugos, agentes de nucleación, hipofosfito sódico, y mezclas de los mismos.

Los pigmentos para el teñido de termoplásticos son conocidos generalmente, véase, por ejemplo, R. Gächter y H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, editorial Carl Hanser, 1983, páginas 494 a 510.

Como primer grupo preferente de pigmentos se deben citar pigmentos blancos, como óxido de cinc, blanco de plomo (2 PbCO<sub>3</sub>Pb(OH)<sub>2</sub>), litopones, blanco de antimonio y dióxido de titanio. De ambas modificaciones cristalinas más comunes (tipo rutilo y anatasa) de dióxido de titanio se emplea en especial la forma de rutilo para el teñido de blanco de las masas de moldeo según la invención.

Pigmentos de color negros que se pueden emplear según la invención son negro de óxido de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), negro de espinela (Cu(Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro), negro de cobalto y negro de antimonio, así como, de modo especialmente preferente, hollín, que se emplea casi siempre en forma de negro de horno o gaseoso.

Naturalmente, para el ajuste de determinados tonos se pueden emplear pigmentos de color inorgánicos, como verde de óxido de cromo o pigmentos de color orgánicos, como pigmentos azoicos y ftalocianinas. Tales pigmentos son habituales en el comercio generalmente.

Además puede ser ventajoso emplear en mezclas los citados pigmentos, o bien colorantes, por ejemplo hollín con ftalocianinas de cobre, ya que generalmente se facilita la dispersión de color en el termoplástico.

Como cargas en forma de partículas son apropiadas bolas de vidrio, plaquetas de vidrio, ácido silícico amorfo, carbonatos, como carbonato de calcio (creta), cuarzo pulverizado, mica, los más diversos silicatos, como óxidos de aluminio, moscovita, biotita, suzoita, maletita de estaño, talco, clorita, flogopita, feldespato, silicatos de calcio, como wolastonita, o silicatos de aluminio, como caolín, especialmente caolín calcinado.

20 Son especialmente preferentes como cargas en forma de partículas talco, caolín, como caolín calcinado, o wolastonita, o mezclas de las anteriores cargas.

Son ejemplos de modificadores de tenacidad al impacto cauchos, que pueden presentar grupos funcionales. También se pueden emplear mezclas de dos o más cauchos diferentes modificados a tenacidad al impacto.

- Cauchos que aumentan la tenacidad de masas de moldeo contienen en general una fracción de elastómero, que presenta una temperatura de transición vítrea de menos de -10°C, preferentemente de menos de -30°C, y contienen al menos un grupo funcional, que puede reaccionar con la poliamida. Grupos funcionales apropiados son, a modo de ejemplo, grupos ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, carboxílico, amida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolina, preferentemente grupos anhídrido de ácido carboxílico.
- 30 Entre los cauchos funcionalizados preferentes cuentan cauchos de poliolefina funcionalizados, que están constituidos por los siguientes componentes:
  - 1. un 40 a un 99 % en peso de al menos una alfa-olefina con 2 a 8 átomos de carbono,
  - 2. un 0 a un 50 % en peso de un dieno,

5

10

- 3. un 0 a un 45 % en peso de un éster de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono de ácido acrílico o ácido metacrílico, o mezclas de tales ésteres,
  - 4. un 0 a un 40 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico con 2 a 20 átomos de carbono con insaturación etilénica, o de un derivado funcional de tal ácido,
  - 5. un 0 a un 40 % en peso de un monómero que contiene grupos epoxi, y
  - 6. un 0 a un 5 % en peso de otros monómeros polimerizables a través de radicales,
- 40 ascendiendo la suma de componentes 3) a 5) al menos a un 1 hasta un 45 % en peso, referido a los componentes 1) a 6).

Como ejemplos de alfa-olefinas apropiadas se pueden citar etileno, propileno, 1-butileno, 1-pentileno, 1-hexileno, 1-hexileno, 1-pentileno, 1-pentil

Como monómeros diénicos apropiados cítense, a modo de ejemplo, dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de carbono, 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, ciclooctadienos y diciclopentadieno, así como alquenilnorborneno, como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-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. Son preferentes hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y diciclopentadieno.

El contenido en dieno asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 50, en especial un 2 a un 20, y de modo especialmente preferente un 3 a un 15 % en peso, referido al peso total de polímero de olefina. Son ejemplos de ésteres apropiados acrilatos de metilo, etilo, propilo, n-butilo, i-butilo y 2-etilhexilo, octilo y decilo, o bien los correspondientes ésteres de ácido metacrílico. De éstos son especialmente preferentes acrilato, o bien metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo y 2-etilhexilo.

En lugar de ésteres, o adicionalmente a los mismos, en los polímeros de olefina también pueden estar contenidos monómeros, con funcionalidad de ácido y/o funcionalidad de ácido latente, de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica.

Son ejemplos de ácidos mono- o dicarboxílicos con insaturación etilénica ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos terciarios de estos ácidos, en especial acrilato de terc-butilo, y ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos, así como sus monoésteres.

Se entenderá por monómeros con funcionalidad de ácido latente aquellos compuestos que forman grupos ácidos libres bajo las condiciones de polimerización, o bien en la incorporación de polímeros de olefina en las masas de moldeo. Como ejemplos a tal efecto indíquense anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, en especial anhídrido de ácido maleico y ésteres de alquilo terciarios con 1 a 12 átomos de carbono de los ácidos citados anteriormente, en especial acrilato de terc-butilo y metacrilato de terc-butilo.

Como otros monómeros entran en consideración, por ejemplo, ésteres vinílicos y éteres vinílicos.

10

20

25

35

40

45

50

Son especialmente preferentes polímeros de olefina constituidos por un 50 a un 98,9, en especial un 60 a un 94,85 % en peso de etileno, y un 1 a un 50, en especial un 5 a un 40 % en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico, un 0,1 a un 20,0, en especial un 1,5 a un 15 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido acrílico y/o anhídrido de ácido maleico.

Cauchos funcionalizados especialmente apropiados son polímeros de etileno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-acrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-acrilato de glicidilo, etileno-acrilato de metilo-acrilato de glicidilo.

La obtención de los polímeros descritos anteriormente se puede efectuar según procedimientos conocidos en sí, preferentemente mediante copolimerización estadística bajo presión elevada y temperatura elevada.

El índice de fusión de estos copolímeros se sitúa en general en el intervalo de 1 a 80 g/10 min (medido a 190°C y 2,16 kg de carga).

Como grupo adicional de cauchos apropiados se deben citar cauchos de injerto nucleo-cubierta. En este caso se trata de cauchos de inierto obtenidos en emulsión, que están constituidos por un componente blando. Habitualmente se entiende por un componente duro un polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 25°C, por un componente blando un polímero con una temperatura de transición vítrea de un máximo de 0°C. Estos productos presentan una estructura constituida por un núcleo y al menos una cubierta, resultando la estructura del orden de adición de monómeros. Los componentes blandos se derivan en general de butadieno, isopreno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o siloxanos, y en caso dado otros comonómeros. Se pueden obtener núcleos de siloxano modo de ejemplo, partiendo de octametiltetrasiloxano oligómero tetraviniltetrametiltetrasiloxano. Estos se pueden hacer reaccionar, a modo de ejemplo, con gammamercaptopropilmetildimetoxisilano en una polimerización catiónica con apertura de anillo, preferentemente en presencia de ácidos sulfónicos, para dar los núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos se pueden reticular también, por ejemplo llevándose a cabo la reacción de polimerización en presencia de silanos con grupos hidrolizables, como halógeno o grupos alcoxi, como tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o feniltrimetoxisilano. En este caso se deben citar como comonómeros apropiados, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y monómeros reticulantes o con actividad de injerto, con mas de un doble enlace polimerizable, como ftalato de dialilo, divinilbenceno, diacrilato de butanodiol o (iso)cianurato de trialilo. Los componentes duros se derivan en general de estireno, alfa-metilestireno y sus copolímeros, debiéndose indicar aquí como comonómeros preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.

Cauchos de injerto núcleo-cubierta preferentes contienen un núcleo blando y una cubierta dura, o un núcleo duro, una primera cubierta blanda, y al menos otra cubierta dura. La incorporación de grupos funcionales, como grupos

carbonilo, ácido carboxílico, anhídrido de ácido, amida de ácido, imida de ácido, carboxilato, amino, hidroxilo, epoxi, oxazolina, uretano, urea, lactama o bencilo halogenado, se efectúa en este caso preferentemente mediante la adición de monómeros de funcionalización apropiada en la polimerización de la última cubierta. Monómeros de funcionalización apropiada son, a modo de ejemplo, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, mono- o diésteres de ácido maleico, (met)acrilato de ter-butilo, ácido acrílico, (met)acrilato de glicidilo y viniloxazolina. La fracción de monómeros con grupos funcionales asciende en general a un 0,1 hasta un 25 % en peso, preferentemente un 0,25 a un 15 % en peso, referido al peso total del caucho de injerto núcleo-cubierta. La proporción ponderal de componentes blandos respecto a componentes duros asciende en general a 1 : 9 hasta 9 : 1, preferentemente 3 : 7 a 8 : 2.

Tales cauchos son conocidos en sí, y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A-0 208 187. La incorporación de grupos oxazina para la funcionalización se puede efectuar, por ejemplo, según la EP-A-0 791 606.

Otro grupo de modificadores de tenacidad al impacto apropiados son elastómeros de poliéster termoplásticos. En este caso se entiende por elastómeros de poliéster copolieterésteres segmentados, que contienen segmentos de cadena larga, que se derivan generalmente de poli-(alquilen)eterglicoles, y segmentos de cadena corta, que se derivan de dioles de bajo peso molecular y ácidos dicarboxílicos. Tales productos son conocidos en sí, y se describen en la literatura, por ejemplo en la US 3 651 014. También en el comercio son adquiribles productos correspondientes bajo las denominaciones Hytrel TM (Du Pont), Arnitel TM (Akzo) y Pelprene TM (Toyobo Co. Ltd.).

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos cauchos.

Un ejemplo de agente ignífugo es, a modo de ejemplo, fósforo elemental. Por regla general, el fósforo elemental se puede flematizar o revestir, por ejemplo, con poliuretanos o aminoplásticos o ftalatos de dialquilo, como por ejemplo ftalato de dioctilo. Además son apropiados concentrados de fósforo rojo, por ejemplo en una poliamida, elastómeros o poliolefinas. Son especialmente preferentes combinaciones de fósforo elemental con 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecacloro-1,4,4a,5,6,6a,7,10,10a,11,12,12a-dodecahidro-1,4,7,10-dimetanodibenzo(a,e)-ciclooctano Dechlorane® TM Plus, Occidental Chemical Corp.), y en caso dado un sinergista, como trióxido de antimonio. Del mismo modo son preferentes compuestos de fósforo, como fosfatos orgánicos, fosfonatos, fosfinatos, óxidos de fosfina, fosfinas o fosfitos. Como ejemplo cítense óxido de trifenilfosfina y fosfato de trifenilo. Este se puede emplear por separado o mezclado con hexabromobenceno, o un bifenilo clorado y, opcionalmente, óxido de antimonio.

Son ejemplos de fosfatos apropiados los siguientes:

15

50

fosfato de fenilbisdodecilo, fosfato de fenilbisneopentilo, hidrogenofosfato de feniletilo, fosfato de fenil-bis-(3,5,5'-trimetilhexilo), fosfato de etildifenilo, fosfato de 2-etilhexildi(p-tolilo), fosfato de bis-(2-etilhexil)fenilo, fosfato de tri(nonilfenilo), hidrogenofosfato de fenilmetilo, fosfato de di(dodecil)-p-tolilo, fosfato de tri-cresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de dibutilfenilo, hidrogenofosfato de difenilo y polifosfato de melamina. El fosfato preferente en la mayor parte de los casos es fosfato de trifenilo. Además es preferente la combinación de fosfato de trifenilo con hexabromobenceno y trióxido de antimonio.

35 Como agentes ignífugos son apropiados también aquellos compuestos que contienen enlaces fósforo-nitrógeno, como cloruro de fosfonitrilo, esteramidas de ácido fosfórico, esteraminas de ácido fosfórico, amidas de ácido fosfórico, amidas de ácido fosfórico, ácido de tris(aziridinil)-fosfina o cloruro de tetraquis(hidroximetil)fosfonio. Estos aditivos inhibidores de ignición son adquiribles en el comercio en su mayor parte.

Otros agentes ignífugos apropiados son hidróxidos de magnesio, que están revestidos, en caso dado, con compuestos de silano, o compuestos de nitrógeno, como cianurato de melamina.

Otros agentes ignífugos halogenados son tetrabromobenceno, hexaclorobenceno y hexabromobenceno, así como poliestirenos halogenados y polifenilenéter.

También se pueden emplear las ftalimidas halogenadas descritas en la DE-A-19 46 924. De éstas ha adquirido significado en especial N,N'-etilenbistetrabromoftalimida.

45 Como agentes de nucleación se pueden emplear fenilfosfinato sódico, óxido de aluminio, dióxido de silicio, nylon 22, así como talco preferentemente.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de las masas de moldeo según la invención, mezclándose los componentes (A), (B), (C), y en caso dado (D) y (E) en las correspondientes cantidades, preferentemente mediante extrusión. En este procedimiento se pueden emplear extrusoras de doble husillo comerciales de diferentes tamaño (diámetro de eje). La temperatura en la extrusión asciende a 200 hasta 400°C, preferentemente 250 a 350°C, de modo especialmente preferente 250 a 320°C.

La presente invención se refiere también a cuerpos moldeados obtenibles a partir de las masas de moldeo termoplásticas según la invención.

En el caso de éstos se trata de componentes para la construcción de calefacción, para aplicaciones externas, la técnica de iluminación, el sector eléctrico y electrónico o el sector automovilístico, refrigerantes para automóviles, cubiertas de motor, revestimientos, cubiertas de calefacción, portalámparas, tubos de aspiración, sombreretes de cilindro, tanques de agua de refrigeración, válvulas, carcasas para bomba, conductos tubulares y refrigerantes de aire de carga (cubiertas terminales).

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se distinguen por una alta estabilidad contra acción térmica e hidrólisis. A partir de las mismas se pueden obtener componentes que se emplean en puntos o en situaciones en las que lo esencial es una estabilidad elevada contra calor y acción de líquidos. Estos componentes se distinguen porque son especialmente resistentes frente a daños ocasionados por calor y/o hidrólisis, y de este modo se puede limitar el riesgo de un fallo de los componentes. Por lo demás, los componentes según la invención se pueden emplear también bajo temperaturas más elevadas, a las que hasta la fecha no era posible el empleo de polímeros, y se debían emplear metales pesados o aleaciones metálicas de mayor coste.

# 15 Ejemplos

5

10

Se emplearon los siguientes componentes:

- A1) PA66: VZ = 149 ml/g, AEG = 46 mmol/kg, CEG = 65 mmol/kg (regulado con ácido adípico)
- A2) PA66: VZ = 150 ml/g, AEG = 84 mmol/kg, CEG = 19 mmol/kg (regulado con HMD)
- A3) PA6: VZ = 150 ml/g, AEG = 36 mmol/kg, CEG = 51 mmol/kg (regulado con ácido propiónico)
- A4) PA6: VZ = 150 ml/g, AEG = 84 mmol/kg, CEG = 19 mmol/kg (regulado con HMD)
  - B) fibra de vidrio cortada para PA, 10 µm de diámetro
  - C) estabilizador térmico: mezcla de Cul/KJ (proporción molar 1/4)
  - D) agente auxiliar de desmoldeo: estearato de calcio.

Composiciones de las masas de moldeo:

	A1 [%]	A2 [%]	A3 [%]	A4 [%]	B [%]	C [%]	D [%]	VZ [ml/g]
Comparativo 1	69,6				30	0,3	0,3	148
Comparativo 2			69,6		30	0,3	0,3	147
Ejemplo 1		69,6			30	0,3	0,3	149
Ejemplo 2				69,6	30	0,3	0,3	148

25

VZ: c = 5 g/l en ácido sulfúrico al 96 %, según ISO 307

AEG y CEG se determinaron según titración (véase páginas 3/4)

Los porcentajes molares de las cadenas reguladas con diamina ascendían para

A1: 17 %

30 A2:66 %

A3: 0 % (no se presenta diamina)

A4: 63 %

y se calcularon para A1 y A2, así como para A4, como sigue:

Para A1 y A2:

5 Porcentaje en moles (X<sub>AA</sub>) de cadenas reguladas con diamina:

$$X_{AA} = \left(\frac{AEG}{AEG + CEG}\right)^2 \times 100 \%$$

Para A4:

$$X_{AA} = \frac{AEG - CEG}{AEG + CEG} \times 100 \%$$

Los pesos moleculares se obtuvieron en un ZSK 40 con un rendimiento de 30 kg/h (150 rpm) y perfil de temperatura plano a aproximadamente 280°C.

Valores característicos mecánicos antes y después de almacenaje hidrolítico en Glysantin G48/agua (1/1) a 130°C (V1, B1) o 120°C (V2, B2) en autoclave:

Ensayo de tracción según ISO527

		Módulo E [MPa]					Tensión de rotura [MPa]			
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h
V1	9900	4250	4700	4250	4240	193	78	78	37	35
V2	9600	3700	3970	3950	3940	181	82	73	66	42
B1	9800	4250	4750	4350	4320	196	81	85	47	43
B2	9400	3680	3920	3910	3940	179	83	75	68	47

	Alargamiento de rotura [%]						
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h		
V1	3,3	3,7	2,8	1,1	1,0		
V2	3,5	6,1	4,8	3,1	1,5		
B1	3,2	3,8	3,2	1,6	1,3		
B2	3,6	6,5	5,1	3,4	1,8		

15

# ES 2 358 852 T3

# Ensayo de resiliencia según ISO179-2

	Tenacidad al impacto [kJ/m²]							
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h			
V1	91	67	51	25	23			
V2	101	82	38	14	8			
B1	79	73	59	28	27			
B2	100	89	45	15	9			

#### REIVINDICACIONES

- 1.- Masas de moldeo termoplásticas que contienen:
- (A) un 20 85 % en peso de al menos una poliamida con un número de grupos terminales amino de ≥ 50 mmol/kg,
- (B) un 14,9 60 % en peso de fibras de vidrio,
- 5 (C) un 0.01 2 % en peso de al menos un estabilizador térmico.
  - (D) un 0 1,5 % en peso de al menos un agente auxiliar de desmoldeo, y
  - (E) un 0 30 % en peso de otros aditivos,

20

25

ascendiendo la suma de porcentajes en peso de (A) - (E) a 100.

- 2.- Masas de moldeo según la reivindicación 1, en las que se emplea una poliamida A) lineal, alifática.
- 3.- Masas de moldeo según las reivindicaciones 1 o 2, presentando la poliamida A) un número de grupos terminales amino primarios ≥ 60 mmol/kg.
  - 4.- Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 3, en las que la poliamida A) presenta una fracción molar de cadenas reguladas con una diamina de ≥ 30 % en moles.
- 5.- Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 4, presentando la poliamida A) un índice de viscosidad de 100 a 250 ml/g.
  - 6.- Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 5, en las que las fibras de vidrio presentan un diámetro de 5  $15 \mu m$ .
  - 7.- Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 6, en las que el estabilizador térmico C) es seleccionado a partir del grupo constituido por compuestos de cobre mono- y divalentes, estabilizadores a base de aminas aromáticas secundarias, estabilizadores a base de fenoles con impedimento estérico, o sus mezclas.
    - 8.- Masas de moldeo según una de las reivindicaciones 1 a 7, siendo seleccionada la poliamida A) a partir del grupo constituido por amida de ácido polihexametilenadípico (nylon 66, poliamida 66), una mezcla de poliamidas con una fracción de poliamida 66 de al menos un 80 % en peso, o una copoliamida, cuyos componentes son derivables de ácido adípico y hexametilendiamina en al menos un 80 % en peso, policaprolactama (nylon 6, poliamida 6), o sus mezclas.
    - 9.- Empleo de las masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la obtención de fibras, láminas, cuerpos moldeados.
    - 10.- Cuerpos moldeados de cualquier tipo, obtenibles a partir de las masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 8.