

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 007**

51 Int. Cl.:  
**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08861838 .4**  
96 Fecha de presentación: **15.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2227507**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **POLIAMIDAS TERMOPLÁSTICAS CON POLIÉTER AMINAS.**

30 Prioridad:  
**18.12.2007 EP 07123450**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.01.2012**

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

72 Inventor/es:  
**JAIN, Sachin;**  
**DESBOIS, Philippe;**  
**GABRIEL, Claus;**  
**WEBER, Martin;**  
**EIBECK, Peter;**  
**BRUCHMANN, Bernd y**  
**KLATT, Martin**

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

**ES 2 373 007 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

Poliamidas termoplásticas con poliéter aminas

La invención se refiere a composiciones moldeables termoplásticas que contienen

A) 10 a 99 % en peso de al menos una poliamida termoplástica

5 B) 0,01 a 30 % en peso de al menos una poliéter amina altamente ramificada o hiper-ramificada,

C) 0 a 70 % en peso de otros aditivos,

en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta C) da como resultado 100 %.

10 La invención se refiere además al uso de poliéter aminas altamente ramificadas o hiper-ramificadas para mejorar la fluidez y/o la estabilidad térmica de poliamidas, al uso de las composiciones moldeables termoplásticas para producir fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo, así como a las fibras, las láminas y cuerpos moldeados que pueden obtenerse de esta manera.

15 Las poliéter-aminas o poliéter-poliolios se obtienen usualmente a partir de trialcanolaminas, por ejemplo trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, opcionalmente en mezcla con mono- o dialcanolaminas, eterificando estos monómeros mediante catálisis, catálisis ácida o básica por ejemplo, con eliminación de agua. La preparación de estos polímeros se describe, por ejemplo, en US 2,178,173, US 2,290,415, US 2,407,895 y DE 40 03 243. La polimerización puede efectuarse ya sea aleatoriamente o pueden prepararse estructuras en bloque de alcanolaminas individuales que se conectan entre sí en otra reacción (véase también al respecto US 4,404,362).

20 Las poliéter-aminas o los poliéter-poliolios descritos en la bibliografía mencionada arriba se emplean en forma libre o cuaternizada, por ejemplo, como emulsionantes para mezclas aceite/agua, como productos para tratamiento posterior de cueros tinturados (DE 41 04 834) o como lubricantes para el procesamiento de metal (CS 265 929).

Para el mejoramiento de la fluidez de poliésteres y policarbonatos termoplásticos, en general se adicionan lubricantes (véase Gächter, Müller: Kunststoffadditive (Aditivos plásticos), 3. Edición, páginas 479, 486-488, editorial Carl Hanser Verlag 1989). La desventaja aquí es principalmente la eflorescencia de los aditivos durante el procesamiento.

25 De la WO 97/45474 así como de las EP-A 14 24 360 y WO 2006/42705 se conocen polímeros dendrímicos y dendrímicos como aditivos para mejorar la fluidez de termoplásticos. Lo desventajoso aquí es una efectividad muy disminuida en dependencia de polímeros de matriz y/o en caso de termoplásticos de alto peso molecular.

30 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue elevar la fluidez y/o la estabilidad térmica de composiciones moldeables de poliamida y la reducción del peso molecular debía ser lo más baja posible. Además, el aditivo debía estar presente en la matriz en las cantidades más bajas posibles. Las propiedades mecánicas de las composiciones moldeables debían mantenerse en cuanto fuera posible y el aditivo no debía eflorescerse durante el procesamiento.

De manera correspondiente se encontraron las composiciones moldeables termoplásticas mencionadas al principio, su utilización y los cuerpos moldeables, láminas y fibras que pueden obtenerse de las mismas. Las modalidades de realización de la invención han de inferirse de las reivindicaciones dependientes.

35 Nota sobre las indicaciones de cantidades hechas más adelante: en las composiciones termoplásticas las cantidades de los componentes A) a C) dentro de los rangos mencionados se seleccionan de tal manera que la suma de los componentes A) y B), y opcionalmente C), de 100 % en peso; el componente C) es opcional.

Como componente A), las composiciones moldeables de la invención contienen 10 a 99, preferible 20 a 99 y principalmente 30 a 98 % en peso de al menos una poliamida termoplástica A).

40 Las poliamidas de las composiciones de la invención tienen en general un número de viscosidad de 70 a 350, preferentemente 70 a 200 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso, a 25°C según ISO 307.

45 Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (peso promedio) de al menos 5.000, tal como se describen por ejemplo en los documentos de las patentes estadounidenses 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.

Ejemplos de éstas son poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 13 miembros de anillo, como policaprolactama, policaprilolactama y polilaurolactama así como poliamidas, las cuales se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

5 Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, principalmente 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí pueden mencionarse como ácidos solamente el ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandioico y ácido tereftálico y/o isoftálico.

Como diaminas son particularmente adecuadas las alcanodiaminas con 6 a 12, principalmente 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina, di-(4-aminofenil)metano, di-(4-aminociclohexil)-metano, 2,2-di-(4-aminofenil)-propano, 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano o 1,5-diamino-2-metil-pentano.

10 Poliamidas preferidas son amida de ácido polihexametilnadípico, amida de ácido polihexametilensebácico y policaprolactama y copoliámidas 6/66, principalmente con una fracción de 5 a 95 % en peso de unidades de caprolactama.

15 Otras poliamidas adecuadas pueden obtenerse a partir de  $\omega$ -aminoalquilnitrilos como, por ejemplo, aminocapronitrilo (PA 6) y adipodinitrilo con hexametilendiamina (PA 66) mediante la llamada polimerización directa en presencia de agua, tal como se describe, por ejemplo, en las DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

Además, también pueden mencionarse poliamidas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (poliamida 4,6). Los métodos de preparación para poliamidas de esta estructura se describen, por ejemplo, en las EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

20 Además, son adecuadas las poliamidas que pueden obtenerse mediante copolimerización de dos o más de los monómeros previamente mencionados, o las mezclas de varias poliamidas, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

Además, tales copoliámidas parcialmente aromáticas como PA 6/6T y PA 66/6T se han mostrado como particularmente ventajosas, principalmente aquellas cuyo contenido de triamina es menor a 0,5, preferentemente menor a 0,3 % en peso (véase EP-A 299 444).

25 La preparación de las copoliámidas parcialmente aromáticas preferidas con contenido bajo de triamina puede efectuarse de acuerdo con los métodos descritos en las EP-A 129 195 y 129 196.

30 Las copoliámidas parcialmente aromáticas preferidas A) contienen como componente a1) 40 a 90 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina. Una fracción baja del ácido tereftálico, preferentemente no mayor a 10 % en peso de todos los ácidos dicarboxílicos aromáticos empleados, puede reemplazarse por ácido isoftálico u otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente aquellos en los que los grupos carboxilo se encuentran en posición para.

Además de las unidades que se derivan del ácido tereftálico y de la hexametilendiamina, las copoliámidas parcialmente aromáticas contienen unidades que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama (a2) y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina (a3).

35 La fracción de unidades que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama es de máximo 50 % en peso, preferentemente 20 a 50 % en peso, principalmente 25 a 40 % en peso, mientras que la fracción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina es de hasta 60 % en peso, preferentemente 30 a 60 % en peso y principalmente 35 a 55 % en peso.

40 Las copoliámidas también pueden contener tanto unidades de  $\epsilon$ -caprolactama como también unidades de ácido adípico y hexametilendiamina; en este caso debe prestarse atención a que la fracción de unidades que están libres de grupos aromáticos es de al menos 10 % en peso, preferentemente de al menos 20 % en peso. La proporción entre las unidades que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama y las que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina no está sujeta a ninguna restricción particular.

45 Particularmente ventajosas para muchos propósitos de aplicación han demostrado ser las poliamidas con 50 a 80, principalmente 60 a 75 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina (unidades a1 y 20 a 50, preferentemente 25 a 40 % en peso de unidades, que se derivan de  $\epsilon$ -caprolactama (unidades a2)).

50 Además de las unidades a1) a a3), descritas previamente, las copoliámidas parcialmente aromáticas de la invención pueden contener además cantidades inferiores, preferentemente no mayores a 15 % en peso, principalmente no mayores a 10 % en peso de otras unidades componentes de poliamida (a4), tal como se conocen de otras poliamidas. Estas unidades componente pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos con 4 a 16 átomos de carbono y

5 diaminas alifáticas o cicloalifáticas con 4 a 16 átomos de carbono así como de ácidos aminocarboxílicos o de lactamas correspondientes con 7 a 12 átomos de carbono. Como monómeros adecuados de estos tipos pueden mencionarse aquí solamente ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido isoftálico, como representantes de los ácidos dicarboxílicos, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina, piperazina, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 2,2-(4,4'-diaminodicyclohexil)propano o 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodicyclohexilmetano, como representantes de las diaminas, y caprilolactama, enantolactama, ácido omega-aminoundecanoico y lauroolactama, como representantes de lactamas o de ácidos aminocarboxílicos.

10 Los puntos de fusión de las copoliamidas parcialmente aromáticas A) se encuentran en el rango de 260 hasta más de 300°C, en cuyo caso este punto de fusión alto también se asocia con una alta temperatura de transición vítrea, por lo regular de más de 75, principalmente más de 85°C.

Copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, hexametildiamina y  $\epsilon$ -caprolactama, a contenidos de aproximadamente 70 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametildiamina, tienen puntos de fusión en el rango de 300°C y una temperatura de transición vítrea de más de 110°C.

15 Las copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, ácido adípico y hexametildiamina (HMD), incluso en contenidos bajos de aproximadamente 55 % en peso de unidades de ácido tereftálico y hexametildiamina, alcanzan puntos de fusión de 300°C y más, en cuyo caso la temperatura de transición vítrea no se encuentra tan alta como en el caso de copoliamidas binarias que contienen  $\epsilon$ -caprolactama en lugar de ácido adípico o ácido adípico/HMD.

20 La siguiente lista, no concluyente, contiene las poliamidas A) mencionadas así como otras, en el contexto de la invención y los monómeros contenidos.

Polímeros AB:

- PA 4 Pirrolidona
- PA 6  $\epsilon$ -Caprolactama
- PA 7 Etanolactama
- 25 PA 8 Caprilolactama
- PA 9 Ácido 9-aminopelargónico
- PA 11 Ácido 11-aminoundecanoico
- PA 12 Lauroolactama

Polímeros AA/BB

- 30 PA 46 Tetrametildiamina, ácido adípico
- PA 66 Hexametildiamina, ácido adípico
- PA 69 Hexametildiamina, ácido azelaico
- PA 610 Hexametildiamina, ácido sebácico
- PA 612 Hexametildiamina, ácido decandicarboxílico
- 35 PA 613 Hexametildiamina, ácido undecandicarboxílico
- PA 1212 1,12-dodecandiamina, ácido decandicarboxílico
- PA 1313 1,13-Diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico
- PA 6T Hexametildiamina, ácido tereftálico
- PA 9T Nonildiamina/ácido tereftálico

	PA MXD6	m-Xililendiamina, ácido adípico
	PA 6I	Hexametilendiamina, ácido isoftálico
	PA 6-3-T	Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
	PA 6/6T	(véase PA 6 y PA 6T)
5	PA 6/66	(véase PA 6 y PA 66)
	PA 6/12	(véase PA 6 und PA 12)
	PA 66/61610	(véase PA 66, PA 6 und PA 610)
	PA 6I/6T	(véase PA 6I und PA 6T)
	PA PACM 12	Diaminodieciclohexilmetano, lauro lactama
10	PA 6I/6T/PACM	como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
	PA 12/MACMI	Lauro lactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
	PA 12/MACMT	Lauro lactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
	PA PDA-T	Fenilendiamina, ácido tereftálico

Pero también pueden emplearse mezclas de las poliamidas de arriba.

- 15 Como componente B), las composiciones moldeables de la invención contienen 0,01 a 30, preferentemente 0,05 a 10 y principalmente 0,05 a 5 % en peso de al menos una poliéter-amina hiper-ramificada.

20 El componente B) puede obtenerse mediante reacción de al menos una amina terciaria que tiene grupos funcionales hidroxilo, preferentemente de al menos una di-, tri- o tetraalcanolamina, opcionalmente con aminas secundarias que tienen grupos hidroxilo como sustituyente, principalmente dialcanolaminas u, opcionalmente, con poliéter-poliol bi-funcionales o de mayor funcionalidad, preferiblemente en presencia de un catalizador de transesterificación o de eterificación.

Dialcanolaminas terciarias preferidas con grupos funcionales hidroxilo son

Dietanolalquilaminas con residuos de alquilo de C1 a C30, principalmente de C1 a C18,

Dietanolamina,

- 25 Dipropanolamina

Diisopropanolamina,

Dibutanolamina,

Dipentanolamina,

Dihexanolamina,

- 30 N-Metil-dietanolamina,

N-Metil-dipropanolamina,

N-Metil-diisopropanolamina,

N-Metil-Dibutanolamina,

- N-Metil-dipentanolamina,
- N-Metil-dihexanolamina,
- N-Etil-dietanolamina,
- N-Etil-dipropanolamina,
- 5 N-Etil-diisopropanolamina,
- N-Etil-dibutanolamina,
- N-Etil-dipentanolamina,
- N-Etil-dihexanolamina,
- N-Propil-dietanolamina,
- 10 N-Propil-dipropanolamina,
- N-Propil-diisopropanolamina,
- N-Propil-dibutanolamina,
- N-Propil-dipentanolamina,
- N-Propil-dihexanolamina,
- 15 Dietanoletilamina,
- Dietanolpropilamina,
- Dietanolmetilamina,
- Dipropanolmetilamina,
- Ciclohexanoldietanolamina,
- 20 Diciclohexanoletanolamina,
- Ciclohexildietanolamina,
- Diciclohexildietanolamina,
- Diciclohexanoletilamina,
- Bencildietanolamina,
- 25 Dibenciletanolamina,
- Bencildipropanolamina,
- Tripentanolamina,
- Trihexanolamina,
- Etilhexiletanolamina,
- 30 Octadecildietanolamina,
- Polietanolaminas,

Trialcanolaminas preferidas son

Trimetanolamina,

Trietanolamina,

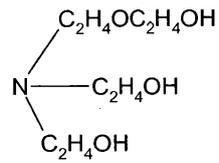
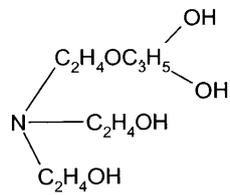
Tripropanolamina,

5 Triisopropanolamina,

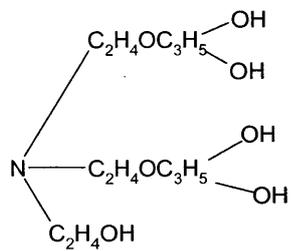
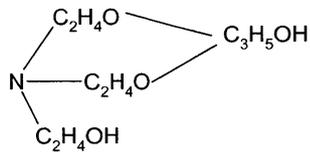
Tributanolamina,

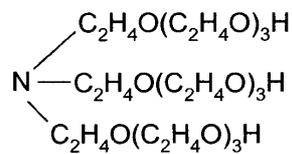
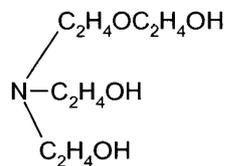
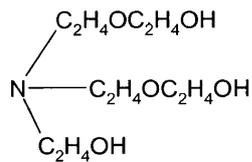
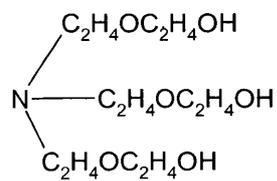
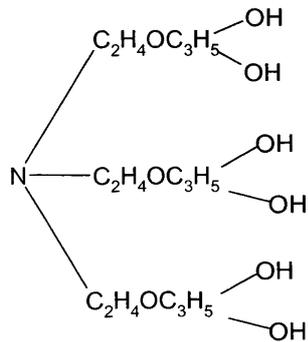
Tripentanolamina,

o los productos derivados de las anteriores.



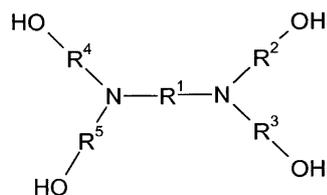
10





5

Tetraalcanolaminas preferidas son

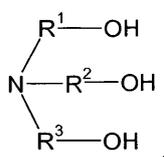


Preferiblemente,  $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$  a  $(\text{CH}_2)_8$ , preferiblemente  $(\text{CH}_2)_2\text{-(CH}_2)_4$

$\text{R}^2\text{-R}^5 = \text{C}_2$  a  $\text{C}_6$ , preferiblemente  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_3$ , por ejemplo

- N, N, N', N'-Tetrahidroxietilendiamina,  
 N, N, N', N'-Tetrahidroxietilbutilendiamina,  
 N,N,N',N'-Tetrahidroxipropilendiamina,  
 N,N,N',N'-Tetrahidroxiisopropilendiamina,  
 5 N,N,N',N'-Tetrahidroxipropilbutilendiamina,  
 N,N,N',N'-Tetrahidroxiisopropilbutilendiamina.

El componente B) principalmente preferido puede obtenerse mediante policondensación intermolecular de al menos una trialcanolamina de la fórmula general



- 10 en la cual los residuos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, representan grupos alquileo iguales o diferentes, preferentemente con 2 a 10 átomos de C, preferible 2 a 6 átomos de C.

- Como material de partida se emplea preferiblemente trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina o tributanolamina o sus mezclas; opcionalmente en combinación con dialcanolaminas, como dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina, N,N'-dihidroxialquil-piperidina (alquilo = C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>),  
 15 dicitlohexanolamina, dipentanolamina, dihexanolamina, en cuyo caso se prefieren las dialcanolaminas.

Además, las trialcanolaminas arriba mencionadas pueden emplearse opcionalmente en combinación con polieteroles bifuncionales o de más alta funcionalidad, principalmente a base de óxido de etileno y/o de óxido de propileno.

- 20 Sin embargo, como producto de partida se usa de manera muy particularmente preferible trietanolamina y triisopropanolamina o su mezcla.

Las poliéter-aminas altamente ramificadas o hiper-ramificadas, altamente funcionales, formadas de acuerdo con el método de la invención, están terminadas con grupos hidroxilo después de la reacción, es decir sin modificación adicional. Se disuelven bien en diferentes solventes.

- 25 Ejemplos de solventes de este tipo son hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres.

Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácidos alcanóicos, cetonas, ésteres alquílicos de ácidos alcanóicos alcoxilados, y sus mezclas.

Particularmente se prefieren bencenos y naftalinas mono- o polialquilados, cetonas, ésteres alquílicos de ácidos alcanóicos y ésteres alquílicos de ácidos alcanóicos etoxilados, así como sus mezclas.

- 30 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellos que comprenden de manera preponderante hidrocarburos aromáticos de C<sub>7</sub> a C<sub>14</sub> y pueden comprender un rango de ebullición de 110 a 300°C, particularmente se prefieren tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftalina y aquellas mezclas que las contienen.

- 35 Ejemplos de éstos son las marcas Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CAS No. 64742-95-6, preponderantemente aromáticos de C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>, rango de ebullición aproximadamente 154-178°C), 150 (rango de ebullición de aproximadamente 182-207°C) y 200 (CAS-No. 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la empresa Shell. Mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y aromáticos también se encuentran disponibles en el comercio bajo las denominaciones Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, rango de ebullición aproximadamente 158-198°C o Kristallöl 60 : CAS-No. 64742-82-1), Testbenzin (por ejemplo, igualmente,  
 40 CAS-No. 64747-82-1) o gasolina blanca (ligero: rango de ebullición aproximadamente 155-180°C, pesado: rango de

ebullición aproximadamente 225-300°). El contenido de aromáticos de las mezclas de hidrocarburos de este tipo es por lo regular de más de 90 % en peso, preferible de más de 95, particularmente preferible de más de 98 y muy particularmente preferible de más de 99 % en peso. Puede ser práctico emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftalina.

- 5 El contenido de hidrocarburos alifáticos es por lo regular menor a 5, preferiblemente menor a 2,5 y particularmente preferible menor a 1 % en peso.

Hidrocarburos halogenados son, por ejemplo, clorobenceno y diclorobenceno o sus mezclas de isómeros.

Ésteres son, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo.

- 10 Éteres son, por ejemplo, THF, dioxano así como los éteres de dimetilo, etilo o n-butilo de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Cetonas son, por ejemplo, acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, hexanona, iso-butyl-metilcetona, heptanona, ciclopentanona, ciclohexanona o cicloheptanona.

- 15 Hidrocarburos (ciclo)alifáticos son, por ejemplo, decalina, decalina alquilada y mezclas de isómeros de alcanos lineales o ramificados y/o cicloalquinos.

También se prefieren acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxietilo, 2-butanona, iso-butyl-metilcetona así como sus mezclas, principalmente con las mezclas de hidrocarburos aromáticos arriba listados.

- 20 Mezclas de este tipo pueden elaborarse en proporción de volumen de 5:1 a 1:5, preferiblemente en proporción de volumen de 4:1 a 1:4, particularmente en proporción de volumen de 3:1 a 1:3 y muy particularmente preferible en proporción de volumen de 2:1 a 1:2.

Los solventes preferidos son acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de iso-butyl-metilo, 2-butanona, de las marcas Solvesso® y xileno.

- 25 También pueden ser adecuados como solventes para las poliéter-aminas, por ejemplo, agua, alcoholes como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

- 30 Por una poliéter-amina altamente funcional, altamente ramificada o hiper-ramificada en el contexto de la presente invención puede entenderse un producto que además de los grupos éter y de los grupos amino que forman el esqueleto del polímero, tiene en promedio además al menos tres, preferible al menos seis, más preferible al menos diez grupos funcionales, ubicados en los costados o en los extremos. Los grupos funcionales son grupos OH. La cantidad de los grupos funcionales ubicados en los extremos o en los costados en teoría no está limitada hacia arriba, aunque los productos con una cantidad muy alta de grupos funcionales presentan propiedades indeseadas, como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los poliéter-aminas-polióles altamente funcionales de la presente invención tienen al menos no más de 500 grupos funcionales ubicados en los costados o en los extremos, preferiblemente no más de 100 grupos ubicados en los extremos o en los costados.

- 40 Por poliéter aminas hiper-ramificadas en el contexto de esta invención se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos hidroxilo, éter y amino, que no son homogéneos, ni estructural ni molecularmente. Por una parte, pueden estructurarse a partir de una molécula central, análoga a los dendrímeros, aunque con una longitud no homogénea de cadena de las ramas, de manera análoga a los dendrímeros aunque con longitud de cadena de las ramas no uniforme. Por otra parte, también pueden estructurarse linealmente, con grupos funcionales laterales, o como combinación de ambos extremos pueden presentar partes lineales y ramificadas de la molécula. Sobre la definición de polímeros dendrímeros e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- 45 La preparación de las poliéter-aminas se efectúa ya sea en sustancia o en solución. Como solventes se consideran los solventes ya mencionados arriba. Una forma de realización preferida es realizar la reacción sin solvente.

La temperatura durante la preparación debe ser suficiente para la reacción del amino-alcohol. Por lo regular, la reacción necesita una temperatura de 100°C a 350°C, preferible 150 a 300, particularmente preferible 180 a 280°C y especialmente 200 a 250°C.

En una forma preferida de realización, la reacción de condensación se realiza in situ. El agua o los productos de bajo peso molecular que se liberan durante la reacción pueden retirarse del equilibrio de reacción para acelerar la reacción, por ejemplo mediante destilación, opcionalmente a presión reducida.

5 La separación del agua o de los productos de reacción de bajo peso molecular también puede apoyarse haciendo pasar en condiciones de reacción una corriente de gas esencialmente inerte, como por ejemplo nitrógeno o gas noble, por ejemplo helio, neón o argón (stripping o separación por arrastre).

10 Para acelerar la reacción también pueden adicionarse catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan reacciones de esterificación o transesterificación, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalino, preferentemente de sodio, potasio o cesio, compuestos ácidos como cloruro de hierro o cloruro de cinc, ácido fórmico, ácido oxálico o compuestos ácidos fosforados, como ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso.

Preferentemente se emplean ácido fosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso, opcionalmente en forma diluida con agua.

15 La adición del catalizador se efectúa en general en una cantidad de 0,001 a 10, preferible de 0,005 a 7, particularmente preferible 0,01 a 5 % molar, respecto de la cantidad de la alcanolamina, o mezcla de alcanolamina, empleada.

20 Además, también es posible controlar la reacción intermolecular de policondensación tanto por la adición del catalizador adecuado, como también mediante la elección de una temperatura adecuada. Además, mediante la composición de los componentes de partida y mediante el tiempo de permanencia puede establecerse el peso molecular promedio del polímero.

Los polímeros que se prepararon a temperatura elevada usualmente pueden mostrarse estables a temperatura ambiente durante un largo lapso de tiempo, por ejemplo durante al menos 6 semanas, sin turbiedades, precipitaciones y/o incremento de viscosidad.

25 Para interrumpir la reacción intermolecular de policondensación existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, la temperatura puede reducirse a un rango en el que la reacción se detiene y el producto de policondensación es estable para el almacenamiento. Este es el caso por lo regular a una temperatura por debajo de 60°C, preferible por debajo de 50°C, particularmente preferible por debajo de 40°C y muy particularmente preferible a temperatura ambiente.

30 Además, el catalizador puede desactivarse; en el caso de los catalizadores básicos adicionando, por ejemplo, un componente ácido, por ejemplo un ácido de Lewis o un ácido prótico orgánico o inorgánico; en caso de catalizadores ácidos adicionando un componente básico, por ejemplo una base de Lewis o una base orgánica o inorgánica.

Además es posible detener la reacción diluyendo con un solvente previamente enfriado. Esto se prefiere principalmente cuando la viscosidad de la mezcla de reacción debe adaptarse mediante adición de solvente.

35 Las poliéter aminas altamente funcionales, altamente ramificadas o hiper-ramificadas, usadas de acuerdo con la invención, tienen por lo regular una temperatura de transición vítrea de menos de 50°C, preferible de menos de 30 y particularmente preferible de menos de 10°C.

El número OH es la mayoría de las veces de 50 a 1000 mg KOH/g, preferible de 100 a 900 mg KOH/g y muy preferible de 150 a 800 mg KOH/g.

40 El peso molecular promedio en peso  $M_w$  se encuentra la mayoría de las veces entre 1.000 y 500.000, preferible de 2.000 a 300.000 g/mol, el peso molecular promedio en número  $M_n$  se encuentra entre 500 y 50.000, preferible entre 1.000 y 40.000 g/mol, medido por medio de cromatografía de permeación en gel con hexafluoroisopropanol como fase móvil y polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar.

45 La preparación de las poliéter-aminas altamente funcionales de la invención se efectúa la mayoría de las veces en un rango de presión de 0,1 mbar a 20 bar, preferible a 1 mbar a 5 bar, en reactores o cascadas de reactores que operan por lotes, semicontinuamente o continuamente.

Mediante el ajuste de condiciones de reacción previamente mencionado y opcionalmente mediante la selección del solvente adecuado, los productos de la invención pueden seguir procesándose sin purificación adicional.

- Si se requiere, la mezcla de reacción puede someterse a una decoloración, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activado u óxidos de metal, como por ejemplo óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 50 % en peso, preferible 0,5 a 25 % en peso, particularmente preferible 1 a 10 % en peso a temperaturas de, por ejemplo, 10 a 100°C, preferible 20 a 80°C y particularmente preferible de 30 a 60°C.
- Opcionalmente, la mezcla de reacción también puede filtrarse para remover precipitaciones eventualmente presentes.
- En otra forma preferida de realización el producto se destila por arrastre; es decir, se libera de compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para este propósito, después de alcanzar el grado deseado de conversión, puede desactivarse opcionalmente el catalizador y se remueven mediante destilación los componentes volátiles de bajo peso molecular, por ejemplo agua, los aminoalcoholes usados como material de partida o los compuestos oligoméricos o cíclicos fácilmente volátiles, opcionalmente introduciendo un gas, preferentemente nitrógeno, o gases nobles, opcionalmente a presión reducida.
- Las poliéter aminas altamente funcionales, altamente ramificadas, formadas según el método de la invención, terminan con grupos hidroxilo en los extremos sin modificación adicional. Se disuelven bien en diferentes solventes, por ejemplo en agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.
- Como componente C), las composiciones moldeables de la invención pueden contener 0 a 70, principalmente hasta 50 % en peso de otros aditivos y auxiliares de procesamiento, los cuales son diferentes de B) y/o A).
- Las composiciones moldeables termoplásticas pueden contener como componente C) de acuerdo con la invención 0,01 a 30 % en peso de al menos de un homopolímero o copolímero de polietilenimina. La fracción de C) es preferiblemente de 0,3 a 4 % en peso y principalmente 0,3 a 3 % en peso respecto de A) a C).
- Por polietileniminas en el contexto de la presente invención deben entenderse tanto homopolímeros como también copolímeros, que se encuentran disponibles, por ejemplo, según los métodos descritos en Ullmann Electronic Release bajo la entrada "Aziridine" o según WO-A 94/12560.
- Los homopolímeros pueden obtenerse en general mediante polimerización de etilenimina (aziridina) en solución acuosa u orgánica en presencia de compuestos que disocian ácido, ácidos o ácidos de Lewis. Homopolímeros de este tipo son polímeros ramificados que por lo regular contienen grupos amino primarios, secundarios y terciarios en proporción de aproximadamente 30 % : 40 % : 30 %. La distribución de grupos amino puede determinarse en general por medio de espectroscopia de RMN de <sup>13</sup>C.
- Como comonomeros se emplean preferentemente compuestos que tienen al menos dos funciones amino. Como comonomeros adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, alquilendiaminas con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, en cuyo caso se prefieren etilendiamina y propilendiamina. Otros comonomeros adecuados son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilentiaina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropilendiamina y bisaminopropilendiamina.
- Las polietileniminas tienen usualmente un peso molecular promedio (promedio en peso) de 100 a 3.000.000, preferentemente de 800 a 2.000.000 (determinado mediante dispersión de luz).
- Además son adecuadas polietileniminas reticuladas que pueden obtenerse mediante reacción de polietileniminas con reticuladores bi- o poli-funcionales, los cuales tienen como grupos funcionales al menos una unidad de halohidrina, glicidilo, aziridina, isocianato o un átomo de halógeno. Como ejemplos pueden mencionarse epiclorhidrina o éter de bisclorohidrina de polialquilenglicoles con 2 a 100 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno así como los compuestos listados en las DE-A 19 93 17 20 y US 4 144 123. Se conocen métodos para la preparación de polietileniminas reticuladas, entre otras de los documentos arriba mencionados así como EP-A 895 521 y EP-A 25 515.
- Además son adecuadas las polietileniminas injertadas, en cuyo caso como agente de injerto pueden emplearse todos los compuestos que pueden reaccionar con los grupos amino o grupos imino de las polietileniminas. Agentes de injerto y métodos adecuados para la preparación de polietileniminas injertadas pueden inferirse, por ejemplo, de la EP-A 675 914.
- Polietileniminas igualmente adecuadas en el contexto de la invención son polímeros amidados, que pueden obtenerse usualmente mediante reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, sus ésteres o anhídridos, amidas de ácido carboxílico (carboxiamidas) o haluros de ácido carboxílico (carbonilhaluros). Según la fracción de

los átomos de nitrógeno amidados en la cadena de polietilenimina, los polímeros amidados pueden reticularse posteriormente con los agentes de reticulación mencionados. Aquí se amidan preferentemente hasta 30 % de las funciones amino para que en caso de una reacción de reticulación posterior aún estén disponibles suficientes átomos de nitrógeno primarios y/o secundarios.

- 5 Además, son adecuadas las polietileniminas alcoxiladas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de polietilenimina con óxido de etileno y/u óxido de propileno. También pueden reticularse después los polímeros alcoxilados de este tipo.

10 Como otras polietileniminas adecuadas según la invención pueden mencionarse polietileniminas que contienen grupos hidroxilo y polietileniminas anfóteras (incorporación de grupos aniónicos) así como polietileniminas lipófilas, que por lo regular se obtienen incorporando residuos de hidrocarburo de cadena larga a la cadena polimérica. El experto en la materia conoce métodos para la preparación de polietileniminas de este tipo de modo que sobran más detalles al respecto.

Como componente C), las composiciones moldeables de la invención pueden contener 0 a 3, preferible 0,05 a 3, preferentemente 0,1 a 1,5 y principalmente 0,1 a 1 % en peso de un lubricante.

- 15 Se prefieren sales de Al, de metal alcalino, de metal alcalino-térreo o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferentemente con 14 a 44 átomos de C.

Los iones metálicos son preferentemente de metal alcalino-térreo y Al, en cuyo caso particularmente se prefieren Ca o Mg.

Las sales metálicas preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.

- 20 También pueden emplearse mezclas de diferentes sales, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

Los ácidos carboxílicos pueden ser monobásicos o dibásicos. Como ejemplos pueden mencionarse ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y particularmente preferible ácido esteárico, ácido cáprico, y ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

- 25 Los alcoholes alifáticos pueden ser monohídricos o dihídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefieren glicerina y pentaeritritol.

30 Las aminas alifáticas pueden ser mono- a tribásicas. Ejemplos de éstas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, en cuyo caso particularmente se prefieren etilendiamina y hexametildiamina. Ésteres o amidas preferidas son correspondientemente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

También pueden emplearse mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

- 35 Como segundos componentes C) las composiciones moldeables de la invención pueden contener estabilizantes de calor o antioxidantes o sus mezclas, seleccionados del grupo de compuestos de cobre, fenoles estéricamente impedidos, aminas alifáticas estéricamente impedidas y/o aminas aromáticas.

40 Las composiciones moldeables de PA según la invención contienen 0,05 a 3, preferentemente 0,1 a 1,5 y principalmente 0,1 a 1 % en peso, de compuestos de cobre, preferentemente como haluro de Cu(1), principalmente en mezcla con un haluro de metal alcalino, preferentemente KI, principalmente en proporción 1 : 4, o de un fenol estéricamente impedido o de un estabilizante de amina o de sus mezclas.

Como sales de cobre monovalente se consideran preferentemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Están contenidas en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferentemente 10 a 250 ppm, respecto de poliamida.

- 45 Las propiedades ventajosas se obtienen principalmente si el cobre se presenta en distribución molecular en la poliamida. Esto se logra si a la composición moldeable se adiciona un concentrado que contiene la poliamida, una sal del cobre monovalente y un haluro de metal alcalino en forma de una solución sólida, homogénea. Un concentrado típico se compone, por ejemplo, de 79 a 95 % en peso de poliamida y 21 a 5 % en peso de una mezcla

de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de la solución homogénea sólida de cobre se encuentra preferiblemente entre 0,3 y 3, principalmente entre 0,5 y 2 % en peso, respecto del peso total de la solución y la proporción molar entre yoduro de cobre (I) y el yoduro de potasio se encuentra entre 1 y 11,5, preferentemente entre 1 y 5.

- 5 Poliamidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, principalmente poliamida 6 y poliamida 6.6.

Como fenoles estéricamente impedidos son adecuados en teoría todos los compuestos con estructura fenólica que tienen al menos un grupo estéricamente exigente en el anillo fenólico.

Preferentemente se consideran compuestos de la fórmula



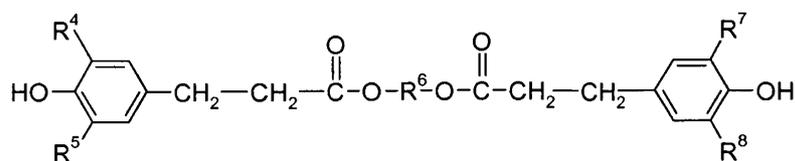
En la cual:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo sustituido de triazol, en cuyo caso los residuos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y R<sup>3</sup> significa un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxilo o un grupo amino sustituido.

- 15 En la DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) se describen, por ejemplo, antioxidantes del tipo mencionado.

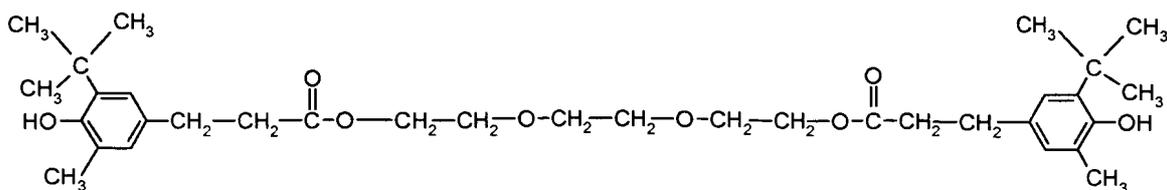
Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, principalmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Compuestos particularmente preferidos de la clase son compuestos de la fórmula

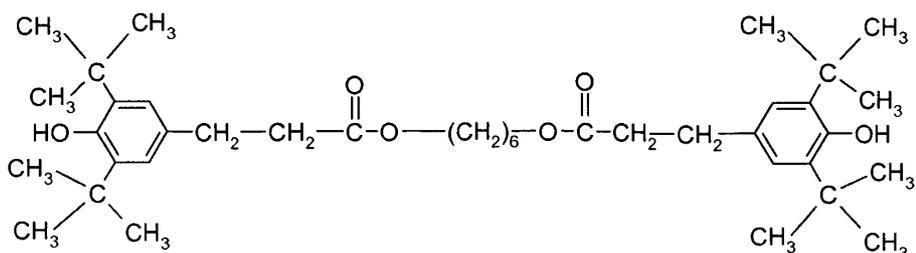


- 20 donde R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan independientemente entre sí grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que pueden estar sustituidos a su vez (al menos un grupo estéricamente exigente) y R<sup>6</sup> significa un residuo alifático bivalente con 1 a 10 átomos de C, el cual también puede tener enlaces C-O en la cadena principal.

Compuestos preferidos que corresponden a esta fórmula, son



- 25 (Irganox®245 de la empresa Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

A manera de ejemplo pueden nombrarse en conjunto como fenoles estéricamente impedidos:

- 5 2,2'-Meten-bis-(4-metil-6-ter.-butilfenol), 1,6-hexandiol-bis[3-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato], pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato], diestearil-3,5-di-ter.-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-ter.-butil-4-hidroxihidrocinaamato, 3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-ter.-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-ter.-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-ter.-butilfenol), 3,5-di-ter.-butil-4-hidroxibencil-dimetilamina.
- 10 Como particularmente efectivos han demostrado ser y por consiguiente se usan preferentemente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ter.-butilfenol), 1,6-hexandiol-bis-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-ter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexameten-bis-3,5-di-ter.-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098) y el producto Irganox® 245 previamente descrito de la empresa Ciba Geigy, que es particularmente bien adecuado.
- 15 Los antioxidantes fenólicos que pueden emplearse individualmente o mezclas, están contenidos en una cantidad de 0,05 hasta 3 % en peso, preferentemente de 0,1 a 1,5 % en peso, principalmente 0,1 a 1 % en peso, respecto del peso total de las composiciones moldeables A) a C).

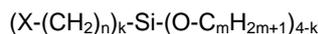
20 En algunos casos, los fenoles estéricamente impedidos que han probado ser particularmente ventajosos son aquellos que tienen no más de un grupo estéricamente impedido en posición orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico; principalmente en la evaluación de la estabilidad del color durante el almacenamiento en luz difusa durante lapsos de tiempo prolongados.

25 Como materiales de carga en forma de fibra o de partículas C) pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que se emplean en cantidades de hasta 40 % en peso, principalmente 1 a 15 % en peso.

Como materiales de carga fibrosos preferidos pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en cuyo caso se prefieren las fibras de vidrio como vidrio E. Estas pueden emplearse como mechas o vidrio picado en las formas usuales en el comercio.

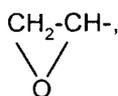
30 Los materiales de carga en forma de fibra pueden tratarse previamente en la superficie con un compuesto de silano para una mejor compatibilidad con el termoplástico.

Compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH<sub>2</sub>-,



35

HO-,

n significa un número entero de 2 a 10, preferible 3 a 4

m significa un número entero de 1 a 5, preferible 1 a 2

k significa un número entero de 1 a 3, preferible 1

- 5 Compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, los cuales contienen como sustituyente X a un grupo glicidilo.

10 Los compuestos de silano se emplean generalmente en cantidades de 0,01 a 2, preferentemente 0,025 a 1,0 y principalmente 0,05 a 0,5 % en peso (respecto de los materiales de carga en forma de fibras) para el recubrimiento superficial.

También son adecuados los materiales de cargas minerales en forma de agujas.

15 Por materiales de carga minerales en forma de agujas se entiende en el contexto de la invención un material de carga mineral con carácter acicular fuertemente pronunciado. Como ejemplo puede mencionarse wollastonita acicular. El mineral tiene preferentemente una relación UD(longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferible de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede tratarse previamente de manera opcional con los compuestos de silano previamente mencionados; sin embargo, el tratamiento previo no se requiere obligatoriamente.

20 Como otros materiales de carga pueden nombrarse caolín, wollastonita, talco y creta, así como adicionalmente nanomaterial de carga laminar o acicular, preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 10 %. Preferiblemente para esto se emplean boehmita, bentonita, montmorilonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de los nanomateriales de carga laminares con el aglutinante orgánico se modifican orgánicamente los nanomateriales de carga laminares según el estado de la técnica. La adición de los nanomateriales de carga laminares o aciculares a los nanocompuestos de la invención conduce a un incremento adicional de la resistencia mecánica.

25 Principalmente se usa talco, el cual es un silicato de magnesio hidratado cuya composición es  $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$  o  $3MgO_4.SiO_2.H_2O$ . Estos llamados filosilicatos de tres capas tienen una estructura cristalina triclinica, monoclinica o rómbica con hábito laminar. Otros microelementos que pueden estar presentes son Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, y el grupo OH puede estar reemplazado parcialmente por fluoruro.

Particularmente se prefiere emplear talco cuyo tamaño de partícula es en un 99,5 % < 20 µm. La distribución de tamaños de partícula se determina usualmente mediante análisis de sedimentación y es preferentemente de:

- 30
- < 20 µm 99,5 % en peso
  - < 10 µm 99 % en peso
  - < 5 µm 85 % en peso
  - < 3 µm 60 % en peso
  - < 2 µm 43 % en peso.

35 Productos de este tipo se encuentran disponibles comercialmente como Micro-Talc I.T. extra (empresa Omya).

Ejemplos de modificadores de impacto como componente C) son cauchos que pueden tener grupos funcionales. También pueden usarse mezclas de dos o más cauchos diferentes, modificadores de impacto.

40 Los cauchos que incrementan la tenacidad de las composiciones moldeables contienen en general una fracción elastomérica que tiene 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. Son grupos funcionales adecuados, por ejemplo, los grupos de ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, éster carboxílico, carboxamida, carboximida, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolona, preferible grupos de anhídrido carboxílico.

## ES 2 373 007 T3

Entre los cauchos funcionalizados preferidos se cuentan los cauchos funcionalizados de poliolefina que se componen de los siguientes componentes:

1. 40 a 99 % en peso de al menos una alfa-olefina con 2 a 8 átomos de C,
  2. 0 a 50 % en peso de un dieno,
  - 5 3. 0 a 45 % en peso de un éster alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> del ácido acrílico o del ácido metacrílico o mezclas de ésteres de este tipo,
  4. 0 a 40 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, etilénicamente insaturado o de un derivado funcional de tal ácido,
  5. 0 a 40 % en peso de un monómero que contiene grupos epoxídicos, y
  - 10 6. 0 a 5 % en peso de otros monómeros polimerizables por radicales libres,
- en cuyo caso la suma de los componentes 3) a 5) es de al menos 1 a 45 % en peso, respecto de los componentes 1) a 6).

15 Como ejemplos de  $\alpha$ -olefinas adecuadas pueden mencionarse etileno, propileno, 1-butileno, 1-pentileno, 1-hexileno, 1-heptileno, 1-octileno, 2-metilpropileno, 3-metil-1-butileno y 3-etil-1-butileno, en cuyo caso se prefieren etileno y propileno.

20 Como monómeros dieno adecuados pueden mencionarse dienos conjugados con 4 a 8 átomos de C, 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, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitriclopentadieno, así como alqueniilnorborneno como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metiltricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno, o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitriclopentadieno.

25 El contenido de dieno es preferentemente de 0,5 a 50, principalmente 2 a 20 y particularmente preferible de 3 a 15 % en peso, respecto del peso total del polímero de olefina. Ejemplos de ésteres adecuados son acrilatos de metilo, etilo, propilo, n-butilo, i-butilo y 2-etilhexilo, octilo y decilo o los ésteres correspondientes del ácido metacrílico. De estos particularmente se prefieren acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, propilo, n-butilo y 2-etilhexilo.

En lugar de los ésteres o adicionalmente a éstos, en los polímeros de olefina también pueden estar contenidos monómeros con funcionalidad ácida y/o ácida latente de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados.

30 Ejemplos de ácidos mono- o di-carboxílicos etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres alquílicos terciarios de estos ácidos, principalmente acrilato de ter.-butilo y ácidos di-carboxílicos, como ácido maléico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, así como sus monoésteres.

35 Como monómeros funcionales ácidos latentes deben entenderse aquellos compuestos que forman grupos ácidos libres en condiciones de polimerización o al incorporar los polímeros de olefina a las composiciones moldeables. Como ejemplos de éstos pueden mencionarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 2 a 20 átomos de C, principalmente anhídrido maléico y ésteres alquílicos terciarios de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de los ácidos previamente mencionadas, principalmente acrilato de ter.-butilo y metacrilato de ter.-butilo.

Como otros monómeros se consideran, por ejemplo, éster de vinilo y éter de vinilo.

40 Particularmente se prefieren polímeros de olefina de 50 a 98,9, principalmente 60 a 94,85 % en peso de etileno, y 1 a 50, principalmente 5 a 40 % en peso de un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico, 0,1 a 20,0, principalmente 0,15 a 15 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido acrílico y/o anhídrido maléico.

Cauchos funcionalizados particularmente adecuados son polímeros de etileno-metacrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, de etileno-acrilato de metilo-acrilato de glicidilo y de etileno-metacrilato de metilo-acrilato de glicidilo.

45 La preparación de los polímeros previamente descritos puede efectuarse de acuerdo con métodos conocidos per se, preferentemente mediante copolimerización aleatoria a alta presión y a temperatura elevada.

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

5 Como cauchos se consideran además copolímeros comerciales de etileno- $\alpha$ -olefina los cuales contienen grupos capaces de reaccionar con poliamida. La preparación de los copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina que sirven de fundamento se efectúa mediante catálisis por metal de transición en la fase gaseosa o en solución. Como comonómeros se consideran las siguientes  $\alpha$ -olefinas: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, estireno y estirenos sustituidos, ésteres de vinilo, acetato de vinilo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de glicidilo, acrilatos de hidroxietilo, acrilamidas, acrilonitrilo, alilamina; dienos como, por ejemplo, butadieno, isopreno.

10 Particularmente se prefieren copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno-propileno, en cuyo caso particularmente se prefieren composiciones de 25 a 85 % en peso, preferentemente 35 a 80 % en peso de etileno, 14,9 a 72 % en peso, preferentemente 19,8 a 63 % en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o sus mezclas, 0,1 a 3 % en peso, preferentemente 0,2 a 2 % en peso de un ácido mono- o di-carboxílico etilénicamente insaturado o un derivado funcional de un tal ácido.

15 El peso molecular de estos copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina se encuentra entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferible entre 15.000 y 400.000 g/mol ( $M_n$ , determinado por medio de GPC en 1,2,4-triclorobenceno usando calibración de PS).

La fracción de etileno en los copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina se encuentra entre 5 y 97, preferible entre 10 y 95, principalmente entre 15 y 93 % en peso.

20 En una forma particular de realización se emplean copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina preparados mediante la llamada "single site catalysts". Más detalles pueden encontrarse de la US 5,272,236. En este caso, los polímeros de etileno- $\alpha$ -olefina tienen una distribución estrecha de peso molecular para poliolefinas menor a 4, preferentemente menor a 3,5.

25 Otro grupo de cauchos adecuados que puede mencionarse son cauchos injertados de núcleo-envoltura. Estos son cauchos injertados preparados en emulsión que se componen de al menos un componente duro y un componente blando. Por un componente duro se entiende usualmente un polímero con una temperatura de transición vítrea de al menos 25°C, por un componente blando se entiende un polímero con una temperatura de transición vítrea de máximo 0°C. Estos productos tienen una estructura hecha de un núcleo y de al menos una envoltura, en cuyo caso la estructura resulta de la secuencia de adición de los monómeros. Los componentes blandos se derivan en general de butadieno, isopreno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o siloxanos y opcionalmente otros comonómeros. Núcleos adecuados de siloxano pueden prepararse, por ejemplo, a partir de octametiltetrasiloxano cíclico oligomérico o tetraviniltetrametiltetrasiloxano. Estos pueden reaccionar, por ejemplo, con  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano en una polimerización catiónica con apertura de anillo, preferentemente en presencia de ácidos sulfónicos, para formar núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos también pueden reticularse, por ejemplo, realizando la reacción de polimerización en presencia de silanos con grupos hidrolizables como halógeno o grupos alcoxi como tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o feniltrimetoxisilano. Comonómeros adecuados pueden mencionarse aquí, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y monómeros que se reticularon o activos para injerto, con más de un enlace doble polimerizable, como ftalato de dialilo, divinilbenceno, diacrilato de butandiol o (iso)cianurato de trialilo. Los componentes duros se derivan en general de estireno, alfa-metilestireno y sus copolímeros, en cuyo caso como comonómeros aquí pueden mencionarse preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.

45 Los cauchos de injerto núcleo-envoltura preferidos contienen un núcleo blando y una envoltura dura o un núcleo duro, una primera envoltura blanda y al menos otra envoltura dura. La incorporación de grupos funcionales como grupos carbonilo, ácido carboxílico, anhídrido, amida, imida, éster carboxílico, amino, hidroxilo, epoxi, oxazolona, uretano, urea, lactama o halobencilo, se efectúa en tal caso preferentemente adicionando monómeros funcionalizados adecuados durante la polimerización de la última envoltura. Monómeros funcionalizados adecuados son, por ejemplo, ácido maléico, anhídrido maléico, mono- o diésteres o ácido maléico, (met)acrilato de ter.-butilo, ácido acrílico, (met)acrilato de glicidilo y viniloxazolona. La fracción de monómeros con grupos funcionales es en general de 0,1 a 25 % en peso, preferentemente 0,25 a 15 % en peso, respecto del peso total del caucho injertado núcleo-envoltura. La proporción de peso entre los componentes blandos y los duros es en general de 1 : 9 hasta 9 : 1, preferible de 3 : 7 hasta 8 : 2.

50 Cauchos de este tipo son conocidos per se y se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 208 187. La incorporación de grupos oxazina para la funcionalización puede efectuarse, por ejemplo, de acuerdo con la EP-A-0 791 606.

55 Otro grupo de modificadores de impacto adecuados son elastómeros termoplásticos de poliéster. Por elastómeros de poliéster se entienden aquí copoliésteres segmentados que contienen segmentos de cadena larga que se

derivan por lo regular de poli-(alquilen)éter glicoles y segmentos de cadena corta que se derivan de dioles con bajo peso molecular y ácidos dicarboxílicos. Productos de este tipo son conocidos per se y se describen en la bibliografía, por ejemplo en la US 3,651,014. En el comercio también se encuentran disponibles los productos correspondientes bajo las denominaciones Hitrel™ (Du Pont), Arnitel™ (Akzo) y Pelprene™ (Toyobo Co. Ltd.).

5 Obviamente también pueden emplearse mezclas de diferentes cauchos.

Como otro componente C), las composiciones moldeables termoplásticas de la invención pueden contener auxiliares usuales de procesamiento como los estabilizantes, retardantes de oxidación, otros productos contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y desmoldantes, colorantes como tintes y pigmentos, agentes de germinación, plastificantes, retardantes de llama.

10 Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes de calor pueden mencionarse fosfitos y otras aminas (por ejemplo, TAD), hidroquinonas, diferentes representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, respecto del peso de las composiciones moldeables termoplásticas.

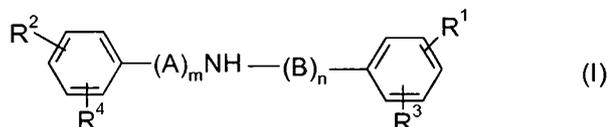
15 Como estabilizantes UV que se emplean en general en cantidades de hasta 2 % en peso, respecto de la composición moldeable, pueden mencionarse diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, sustituidos.

Como colorantes pueden adicionarse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarina, óxido de hierro y hollín y/o grafito, también pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos y tintes como nigrosina y antraquinonas.

20 Como agentes de germinación pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio y preferiblemente talco.

Como retardante de llamas pueden mencionarse fósforo rojo, retardantes de llama fosforados y nitrogenados, así como sistemas retardantes de llamas halogenados y sus sinergistas.

Estabilizantes preferidos son aminas aromáticas secundarias en cantidades de hasta 2, preferentemente 0,5 a 1,5 y principalmente 0,7 a 1 % en peso, según la fórmula general I:



25 En cuyo caso

m, n = 0 o 1 ,

A y B = átomo de C terciario sustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo,

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> en posición orto o para, que puede estar sustituido opcionalmente por 1 a 3 residuos de fenilo, halógeno, grupo carboxilo o una sal de metal de transición de este grupo carboxilo, y

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = hidrógeno o un residuo de metilo en posición orto o para, cuando m más n significa 1 o un grupo alquilo terciario de C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> en posición orto o para, que puede estar opcionalmente sustituido por 1 a 3 residuos de fenilo, cuando m más n significa 0 o 1.

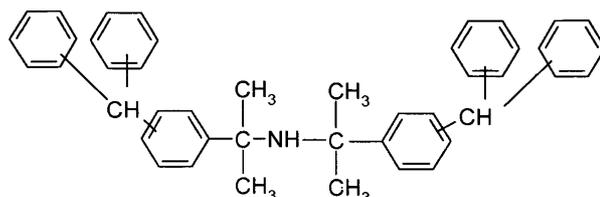
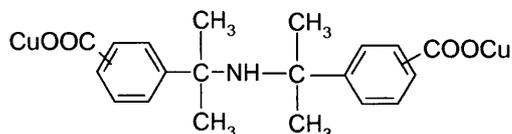
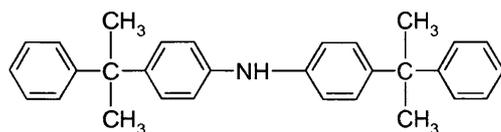
35 Residuos preferidos A o B son átomos terciarios de carbono sustituidos simétricamente, en cuyo caso particularmente se prefiere carbono terciario sustituido con metilo. Igualmente se prefieren carbonos terciarios que tienen 1 a 3 grupos fenilo como sustituyentes.

Residuos R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> preferidos son para t-butilo o n-butilo sustituido con tetrametilo, en cuyo caso los grupos metilo pueden reemplazarse preferentemente por 1 a 3 grupos fenilo. Halógenos preferidos son cloro y bromo. Metales de transición son, por ejemplo, los que pueden formar sales de metales de transición con R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> = carboxilo.

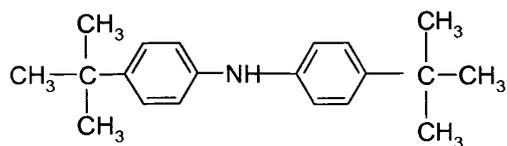
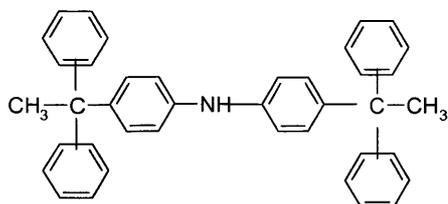
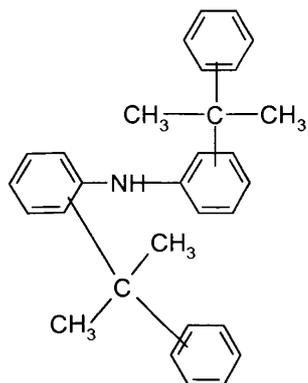
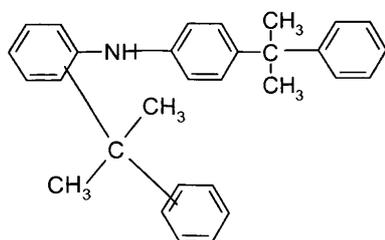
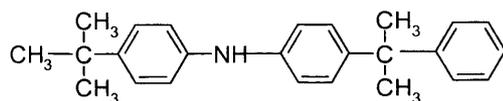
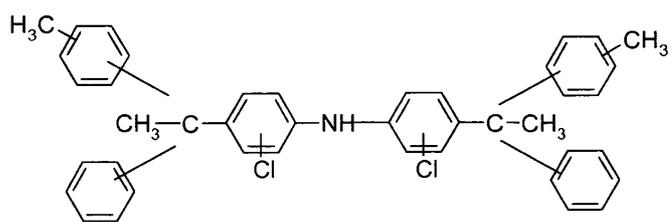
Residuos preferidos  $R^3$  o  $R^4$  son hidrógeno cuando  $m$  más  $n = 2$ , y cuando  $m$  más  $n = 0$  o  $1$  son un residuo t-butilo en posición orto o para, el cual puede estar sustituido principalmente por 1 a 3 residuos de fenilo.

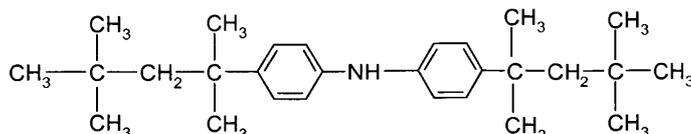
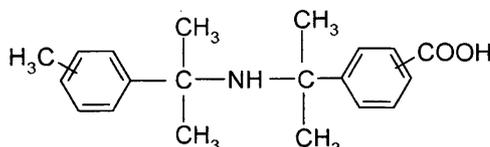
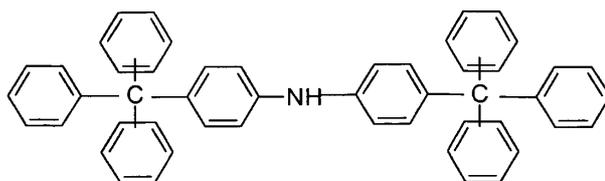
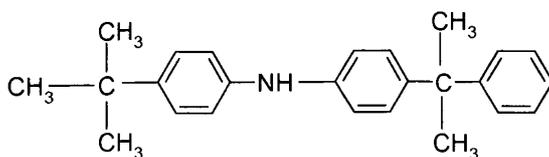
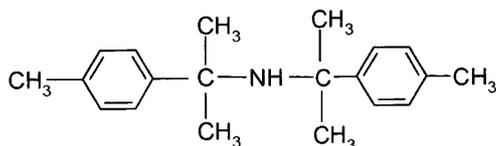
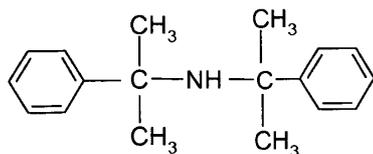
Ejemplos de aminas aromáticas secundarias D) son

- 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha'$ - ter.-octil)difenilamina
- 5 4,4'Bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina
- 4,4'-Bis( $\alpha$ -metilbenzhidril)difenilamina
- 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)4'-trifenilmetildifenilamina
- 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -p-trimetilbencil)difenilamina
- 2,4,4'-Tris( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina
- 10 2,2'-Dibromo,4,4'- bis( $\alpha,\alpha$ -dimetil bencil)difenilamina
- 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2-carboxidifenilamini-níquel-4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-difenilamina
- 2-sec-Butil-4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina
- 4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2-( $\alpha$ -metilheptil)difenilamina
- 2-( $\alpha$ -Metilpentil)4,4'-ditritildifenilamina
- 15 4- $\alpha,\alpha$ -Dimetilbencil-4'-isopropoxidifenilamina
- 2-( $\alpha$ -Metilheptil)-4'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina
- 2-( $\alpha$ -Metilpentil)-4'- tritildifenilamina
- 4,4'-Bis(ter-butil)difenilamina, así como:



20





5

10

La preparación se efectúa según los métodos descritos en las BE-A 67/05 00 120 y CA-A 9 63 594. Aminas aromáticas secundarias preferidas son difenilamina y sus derivados, los cuales se encuentran disponibles en el comercio como Naugard® (Chemtura). Estos se prefieren en combinación con hasta 2000, preferentemente 100 a 2000, preferible 200 a 500 y principalmente 200 a 400 ppm de al menos un ácido inorgánico fosforado o sus derivados.

15

Ácidos preferidos son ácido hipofosforoso, ácido fosforoso o ácido fosfórico, así como sus sales con metales alcalinos, en cuyo caso particularmente se prefieren sodio y potasio. Mezclas preferidas son principalmente ácido hipofosforoso y fosforoso o sus sales de metal alcalino en proporción de 3:1 a 1:3. Por derivados orgánicos deben entenderse preferentemente derivados de ésteres de los ácidos arriba mencionados.

20

Las composiciones moldeables termoplásticas de la invención pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos per se, en los cuales se mezclan los componentes de partida en dispositivos de mezcla usuales, tales como extrusoras de tornillos, molinos Brabender o molinos Banbury y a continuación se extrude. Después de la extrusión el extrudado puede enfriarse y tritarse. También pueden mezclarse previamente los componentes individuales y luego se adicionan los materiales de partida restantes, de manera individual y/o igualmente mezclada. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo regular en 230 a 320°C.

Después de otro procedimiento de trabajo preferido el componente B) y opcionalmente C) pueden mezclarse con un prepolímero, elaborarse y granularse. El granulado obtenido se condensa después en fase sólida bajo gas inerte, de manera continua o discontinua, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

5 Las composiciones moldeables termoplásticas de la invención se distinguen por buenas propiedades mecánicas así como por estabilidad al calor y una buena capacidad de procesarse/fluidez, y estabilidad térmica y resistencia de la línea de soldadura (soldadura de vibración).

10 Estas son adecuadas para la preparación de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos preferidos: artículos domésticos, componentes electrónicos, aparatos médicos, componentes de vehículos, carcasas de aparatos eléctricos, carcasas de componentes electrónicos en vehículos, guardabarros, paneles de puertas, puertas de maletero, spoilers, colectores de admisión, tanques de agua, carcasas de herramientas eléctricas.

#### Ejemplos 1 V a 4

Se usaron los siguientes componentes:

15 Componente A/1:

Poliamida 6 con un número de viscosidad (viscosidad intrínseca) NV de 180 ml/g, medido como solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307. (Se usó Ultramid® B32 E de la BASF AG).

Preparación de los componentes B/1 y B/2, y B/3:

20 En un matraz de cuatro bocas, equipado con agitador, puente de destilación, tubo de introducción de gas y termómetro interno, se cargaron 2000 g de trietanolamina (TEA) o triisopropanolamina (TIPA) así como 13,5 g de ácido hipofosforoso, acuoso al 50% y la mezcla se calentó a 230°C. A aproximadamente 220°C empezó lenta mente la formación de condensado. La mezcla de reacción se revolvió a 230°C durante el tiempo indicado en la tabla 1, en cuyo caso el condensado generado durante la reacción se retiró mediante una corriente moderada de nitrógeno como gas de arrastre a través del puente de destilación. Al final del tiempo de reacción indicado se retiró el  
25 condensado residual a una presión subatmosférica de 500 mbar. Después de transcurrido el tiempo indicado en la tabla 1, la mezcla se enfrió a 140°C y la presión se disminuyó lentamente y por etapas a 100 mbar para retirar las fracciones volátiles que aún permanecían.

La mezcla de productos se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se analizó.

Análisis de los productos a usar según la invención:

30 Los polieteramin-poliolios se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó hexafluorisopropanol (HFIP), como estándar para la determinación del peso molecular se empleó poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

La determinación del número OH se efectuó según DIN 53240, parte 2.

Tabla 1: Materiales de partida y productos finales

Comp. No.	Amina	Duración de reacción (h)	Peso molecular GPC (g/mol) $M_n$ $M_w$	Número de OH (mg KOH/g)
B/1	TEA	4	4500/14100	460
B/2	TIPA	4	6100/10300	400
B/3	TIPA	4	7200/11900	274

35

Componente C/1:

Poli(et)ilenimina (PEI) con un  $M_w$  de 1300 g/mol (GPC), se empleó Lupasol® G 20 de la BASF AG.

## ES 2 373 007 T3

Componente C/2:

Fibras de vidrio con un espesor promedio de 10 µm.

Componente C/3:

Estearato de calcio

5 Componente C/4:

Cul/KI en proporción 1:4

Componente C/5:

Lote de polietileno con 30 % de hollín.

Preparación de las composiciones moldeables

10 Los componentes A) a C) se mezclaron en una extrusora de dos tornillos a 280°C y se extrudieron en un baño de agua. Después de granular y secar se moldearon por inyección muestras de ensayo en una máquina de moldeo por inyección y se ensayaron. (280°C/80°C).

Se determinó la MVR (volume flow rate) según la ISO 1133, a 270°C/5kg de carga,

15 La resistencia al impacto Charpy, con muesca según la ISO 179-2/1 eA a 23°C; sin muesca a -30°C según ISO 179-2/1 eU

Propiedades de tracción/tensión según ISO 527-2.

Módulo E (de elasticidad) según ISO 527-2

La longitud espiral se determinó con espiral de flujo de 1,5 mm a 280°C.

20 Los resultados de las mediciones y las composiciones de las composiciones moldeables pueden tomarse de la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes [% en peso]		1V	2V	3	4
A1		67,40	66,40	66,90	66,40
B/1		-	-	1,0	0,50
C/1		-	1,0	-	0,50
C/2		30	30	30	30
C/3		0,20	0,20	0,20	0,20
C/4		0,70	0,70	0,70	0,70
C/5		1,70	1,70	1,70	1,70
Longitud de espiral (280/1,5 mm)	cm	32,1	44,1	39,1	45,9
Longitud de espiral	%	-	37	21	42

(continuación)

Componentes [% en peso]		1V	2V	3	4
NV	ml/g	137	119	134	118
Charpy sin muesca (23°C)	kJ/m <sup>2</sup>	81	69	77	69
Módulo de elasticidad	MPa	9890	9631	10016	9455
Tensión al estirar	MPa	161,3	157	168	157
Tensión al quebrar	%	3,2	2,8	3	2,9
MVR (275/5)	ml/10 min	35,5	72,2	43,9	85,4

**Ejemplos 5V – 13**

## 5 Componente A/2:

Como componente A/2 se empleó una copoliamida parcialmente aromática 6/6T (proporción 30:70) con un NV de 130 ml/g según ISO 307.

Componente A/3:

PA 6 con un NV de 150 ml/g.

## 10 Componentes B/1, C/2, C/3, C/5 correspondía a los ejemplos 1V - 4.

Componente C/6:

Fusabond® N NM493D de la empresa DuPont, copolímeros de etileno-octeno funcionalizados con anhídrido maléico,

MFR 1,5 g/10' (D1238, 190°C/2,16 kg).

## 15 Componente C/7:

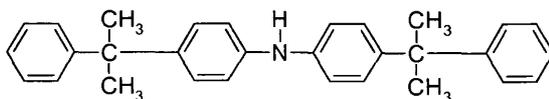
Hollín conductor Ensaco 250 de la empresa Timcal, se caracteriza por una porosidad de 170 kg/m<sup>3</sup>, determinada según ASTM D1539-99.

Componente C/8:

Naugard®445

## 20 4,4'-Bis(alfa, alfa-dimetilbencil)difenilamina

CAS Number: 10081-67-1



Componente C/9:

Hipofosfito de Na

Componente C/10:

Montanato de Ca

Componente C/11:

Lote de nigrosina al 20 % en poliamida 6 (Nailon-6)

5 Preparación de los productos

Los componentes se mezclaron en una extrusora de dos tornillos a una temperatura de la masa de 300 a 330°C. El material fundido se condujo a un baño de agua y se granuló.

Las muestras de ensayo se prepararon a una temperatura de masa de 330°C y a una temperatura del molde de 100°C.

10 Para ensayar la resistencia de la línea de soldadura se realizaron un ensayo de tracción/tensión (ISO 527-2) y un ensayo de flexión después de soldadura de vibración y después de 300 h de almacenamiento al calor a 180°C:

Muestras de ensayo	
Molde	Platten P10/4,0 (110 mm x 110 mm x 4 mm)
Área de unión	440 mm <sup>2</sup>
Acondicionamiento antes de soldar	- secar: 80°C/24 h, vacío
ensayar	- secar: 80°C/24 h, vacío
Ensayos de soldadura	
Soldadura	lineal, unión a tope, igual tipo
Presión de soldadura	1,6
Amplitud	0,9 mm
Distancia de soldadura	1,5 mm
Soldadura por instalación	8
Datos de máquina	
Máquina de soldar de vibración	Branson (Tipo M-102 H)
Frecuencia de soldadura	Cerca de 240 Hz
Soldadura	lineal
Presión de soldadura	Cerca de 1,6 MPa
Amplitud	0,9 mm

Los resultados de los ensayos y las composiciones de las composiciones moldeables se listan en la tabla 3.

ES 2 373 007 T3

Tabla 3

Comp. [% en peso]	5V	6	7	8V	9	10	11 V	12	13
A/2	93,68	92,68	93,18	59,38	58,38	58,88			
A/3	-	-	-	-	-	-	67,65	66,65	66,65
B/1	1,0	0,5	-	-	-		-	1,0	-
B/2				-	1,0	0,5	-	-	1,0
C/2				35,0	35,0	35,0	30	30	30
C/3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7 C/4	0,7 C/4	0,7 C/4
C/6	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0			
C/7	1,0	1,0	1,0	0,65	0,65	0,65			
C/8	1,0	1,0	1,0	0,65	0,65	0,65			
C/9	0,025	0,025	0,025	0,017	0,017	0,017			
C/10							0,2	0,2	0,2
C/11							0,75	0,75	0,75
Tensión-módulo E [MPa]	3107	3167	3177	11491	11592	11294	9800	9730	9870
Tensión al estirar [MPa]	96		96 (1 varilla)				184	180	187
Tensión al quebrar [MPa]	61	78	85	187	187	186	4	3	3
Alargamiento al estirar [%]	5,0		4,9 (1 varilla)	2,6	2,3	2,6	180,0	180,0	186
Alargamiento al quiebre [%]	3,6 (1 varilla)	2,9	3,5 (9 varillas)				3,8	3,2	3,3
Resistencia al impacto con muesca Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	10	7,6	8,6				18	13,9	15,7
Resistencia al impacto Charpy				86	82	82	108	93	99
Procesamiento									

# ES 2 373 007 T3

(continuación)

Comp. [% en peso]	5V	6	7	8V	9	10	11 V	12	13
Humedad [%]	0,015	0,006	0,006	0,002	0,004	0,005			
Distancia de flujo T7 1,5 mm MT: 320°C WT: 80°C	23,5	30,0	25,0	21,5	28,0	23,5	32,0	36,0	34,0
Distancia de flujo T7 2 mm MT: 320°C WT: 80°C [cm]	32,7	45,1-46,4	35,2	30,0	36,0	31,0			
Ensayo de tracción después de soldar [MPa]							89	78	84
Ensayo de tracción después de 300 h 180°C [MPa]							48	56	53
Ensayo de flexión después de soldar [MPa]							175,0	138,0	164,0
Ensayo de flexión después de 300 h 180°C [MPa]							118,0	104,0	142,0

## Ejemplos 14V a 16

- 5 El componente A correspondía al A/2 de los ejemplos 5V - 13

Componente B/3:

Véase Tabla 1

Componente C/12:

Tafmer® MH 7010: copolímero de etileno-buteno funcionalizado con 0,4 % en peso de ácido acrílico

- 10 Componente C/13:

Polycarbonato hiper-ramificado según especificación y Tabla 1 de la DE-A 10 2005 033 147.

Componente C/14:

Talco IT-Extra de la empresa Omya

Los componentes C/3, C/7, C/8, C/9, correspondían a los ejemplos precedentes

- 15 Componente C/15:

Loxiol® VPG 861 de la empresa Cognis: tetraestearato de pentaeritrol.

Preparación de los productos

## ES 2 373 007 T3

Los componentes se mezclaron en una extrusora de dos tornillos a una temperatura de la masa de 300 a 330°C. El material fundido se condujo a un baño de agua y se granuló.

Las muestras de ensayo se prepararon a una temperatura de la masa de 330°C y una temperatura del molde de 100°C.

- 5 El número de viscosidad de las poliamidas se midió según DIN 53 727 en soluciones al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso.

- 10 La resistencia a la deformación por calor de las muestras se determinó según ISO 75 (HDT B) (carga 0,45 MPa, incremento de temperatura de 50 K por hora en varillas ISO). La resistencia al impacto con muesca de los productos se determinó según ISO 179 1 eA. La ductilidad de los productos se caracterizó mediante el ensayo de penetración según ISO 6603. El ensayo se realizó en placas de dimensiones 60\*60\*3 mm.

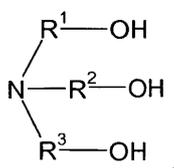
La fluidez se determinó mediante medición de la viscosidad del material fundido en un reómetro de capilar a 340°C. En la tabla se mencionan los valores determinados a una tasa de corte de  $10^2$ ,  $10^3$  y  $10^4$  Hz.

Las composiciones de las composiciones moldeables y los resultados de las mediciones pueden tomarse de la Tabla 4.

Composición moldeable	14V	15V	16
A/2	70,9	70,5	70,4
B/3	-	-	0,5
C/3	0,3	0,3	0,3
C/7	1	1	1
C/8	0,78	0,78	0,78
C/9	0,02	0,02	0,02
C/12	16	16	16
C/13	-	0,5	-
C/14	10,5	10,4	10,5
C/15	0,5	0,5	0,5
HDT B [°C]	152	159	167
ak, RT [kJ/m <sup>2</sup> ]	11,9	12,5	13,9
Ws, -30°C [Nm]	66	71	73
Viscosidad a 340°C [Pa*s]			
10 <sup>2</sup> Hz	401	386	312
10 <sup>3</sup> HZ	167	132	110
10 <sup>4</sup> Hz	42	37	31

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones moldeables termoplásticas que contienen
  - A) 10 a 99 % en peso de al menos una poliamida termoplástica
  - B) 0,01 a 30 % en peso de al menos una poliéter amina altamente ramificada o hiper-ramificada,
  - 5 C) 0 a 70 % en peso de otros ingredientes aditivos, en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a C) da como resultado el 100 %.
2. Composiciones moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, en cuyo caso el componente B) tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 50°C.
- 10 3. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 o 2, en cuyo caso el componente B) tiene un número de OH de 100 a 900 mg KOH/g.
4. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 3, que contienen como componente C) 0,01 a 30 % en peso de un homopolímero o copolímero de polietilenimina.
- 15 5. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso el componente B) tiene en promedio al menos 3 otros grupos funcionales OH, además de los grupos éter y amino, que forman la estructura del polímero.
6. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 5, en cuyo caso el componente B) puede obtenerse mediante reacción de al menos una trialcanolamina con opcionalmente dialcanolaminas u opcionalmente con polieteroles bifuncionales o de mayor funcionalidad.
- 20 7. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 6, en las que el componente B) puede obtenerse mediante policondensación intermolecular de al menos una trialcanolamina de la fórmula general



- en la que los residuos R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representan, independientemente entre sí, grupos alquileo iguales o diferentes con 2 a 10 átomos de C.
- 25 8. Uso de poliéter aminas B) altamente ramificadas o hiper-ramificadas para el mejoramiento de la fluidez y/o la estabilidad al calor de las poliamidas A).
  9. Uso de las composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 7 para preparar fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.
  10. Fibras, láminas y cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de los cuerpos moldeados termoplásticos según las reivindicaciones 1 a 7.