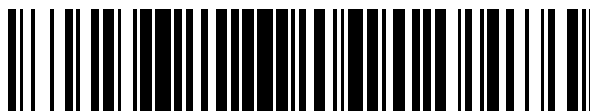


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 181**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

D01F 6/90 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 73/02 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09721656 .8**

96 Fecha de presentación: **18.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2257597**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **Nanocomposiciones de poliamida con poliéter-aminas hiper-ramificadas**

30 Prioridad:
18.03.2008 EP 08152906

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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

ES 2 377 181 T3

DESCRIPCIÓN

Nanocomposiciones de poliamida con poliéter-aminas híper-ramificadas.

La invención se refiere a composiciones moldeables termoplásticas, que contienen los componentes

A) al menos una poliamida termoplástica,

5 B) al menos una poliéter-amina híper-ramificada,

C) al menos un óxido amorfo y/u oxihidróxido de al menos un metal o semimetal con un diámetro promedio ponderado en número de las partículas primarias de 0,5 hasta 20 nm.

Además, la invención se refiere al uso de los componentes mencionados B) y C) para el mejoramiento de la capacidad de flujo y/o de la estabilidad térmica de poliamidas, al uso de las composiciones moldeables para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo así como a las fibras, láminas y cuerpos moldeados que pueden obtenerse en este caso.

15 Poliéter-amina(-polioles) se obtienen usualmente de trialcanolaminas, por ejemplo trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, opcionalmente en mezcla con mono-o di-alcanolaminas, eterificando estos monómeros mediante catálisis, por ejemplo catálisis ácida o básica, 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 o bien aleatoriamente, o bien pueden producirse estructuras en bloque de alcanolaminas individuales que se enlazan entre sí en una reacción adicional (véase para esto también US 4,404,362).

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

La EP-A 1 424 360 describe el uso de compuestos poliméricos polifuncionales en los extremos del grupo de los poliésteres, poligliceroles y poliéteres para disminuir la viscosidad del material fundido en policondensados termoplásticos.

25 La WO 2006/42705 describe composiciones moldeables termoplásticas a base de poliamidas y policarbonatos altamente ramificados. De la WO 2006/42705 mencionada se conoce además que los nanomateriales de carga en forma de placas o de agujas pueden aumentar la resistencia. Lo desventajoso es, sin embargo, un empeoramiento de la capacidad de flujo por la adición de materiales de carga de este tipo.

30 La WO 2004/041937 divulga composiciones moldeables termoplásticas a base de poliamida semicristalina, poliamida amorfa así como de copolamidas injertadas ramificadas especiales. Las composiciones moldeables de poliamida deben presentar incluso en caso de grados altos de carga una baja viscosidad de material fundido mediante materiales de refuerzo o materiales de carga usuales.

35 La WO 2006/122602 describe composiciones moldeables a base de poliamida termoplástica que contiene además al menos un oligómero de poliamida con estructura de cadena lineal o ramificada. Las composiciones de poliamida deben tener una capacidad de flujo ostensiblemente mejorada. La aplicación está dirigida a termoplásticos conductores que se preparan con materiales de carga correspondientes como negro de humo o también nanofibrillas de carbono. La WO 2006/122602 indica que la adición de materiales de carga en forma de partículas a pequeña escala, conduce a una reducción desventajosa de la capacidad de flujo de la poliamida fundida, exactamente como la adición de fibras de vidrio. La situación se mejora con la adición de oligómeros de poliamida.

40 Por consiguiente son conocidos los compuestos orgánicos altamente o híper-ramificados para el mejoramiento de la capacidad de flujo de las poliamidas fundidas. Sin embargo, la disminución de la viscosidad del material fundido resulta de una modificación de la estructura molecular, principalmente por la reducción del peso molecular. De esto resulta un empeoramiento desventajoso de las propiedades mecánicas, principalmente en lo que se refiere a la resistencia, principalmente la resistencia a la fractura.

45 De la PCT/EP2008/050062 no publicada se conoce que mediante adición de cantidades pequeñas de determinados óxidos u oxihidróxidos de metal o semimetal, que pueden obtenerse de una síntesis de sol-gel, con un tamaño de partícula de hasta 10 nm, puede lograrse una reducción de la viscosidad de material fundido en poliamidas, la cual impide las desventajas mencionadas del empeoramiento de las propiedades mecánicas.

50 El grado de reducción de la viscosidad del material fundido en relación con las propiedades mecánicas no es suficiente, sin embargo, para todas las aplicaciones y para todos los tipos de poliamida y pesos moleculares.

Era objetivo de la presente invención evitar las desventajas mencionadas del estado de la técnica. Debían proporcionarse composiciones moldeables de poliamida, principalmente composiciones moldeables de poliamida con material de carga, que tienen viscosidad reducida del material fundido al mismo tiempo que propiedades

mecánicas favorables. Principalmente debían lograrse la resistencia al impacto y la resistencia a la fractura en caso de una capacidad mejorada de flujo al menos al nivel de las composiciones moldeables sin auxiliares para el mejoramiento del flujo. Un objetivo más de la presente invención fue proporcionar composiciones de poliamida con estabilidad térmica mejorada. Además, en las composiciones moldeables el aditivo o los aditivos debían estar presentes en las cantidades más bajas posibles. Los aditivos no debían eflorescer durante el procesamiento.

Por consiguiente, se encontraron las composiciones moldeables termoplásticas mencionadas al principio, y su uso, y los cuerpos moldeados, láminas y fibras que pueden obtenerse a partir de las mismas. Las formas preferidas de la invención pueden inferirse de la descripción y de las reivindicaciones dependientes. Las combinaciones de las formas preferidas de realización no quedan por fuera del marco de la presente invención.

De acuerdo con la invención, las composiciones moldeables termoplásticas contienen los siguientes componentes:

A) al menos una poliamida termoplástica,

B) al menos una poliéter-amina híper-ramificada,

C) al menos un óxido amorfo y/o un oxihidróxido de al menos un metal o semimetal con un diámetro promedio ponderado en número de las partículas primarias de 0,5 hasta 20 nm.

Preferentemente, las composiciones moldeables termoplásticas contienen de 50 hasta 99,9 % en peso del componente A), de 0,05 hasta 30 % en peso del componente B) y de 0,05 hasta 20 % en peso del componente C), en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta C) da el 100 % en peso.

El rango preferido previamente mencionado del porcentaje en peso abarca en tal caso las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención en el sentido más estrecho como también las llamadas mezclas maestras (*masterbatches*) como productos intermedios en los que los componentes B) y C) se suministran en A) en una forma fuertemente concentrada.

Preferentemente, las composiciones moldeables termoplásticas contienen los componentes B) y C) en una proporción de peso B/C de 0,5 hasta 8, preferentemente de 1 hasta 4, principalmente de 1 hasta 2.

Las composiciones moldeables de la invención contienen, en una forma particularmente preferida de realización, de 85 hasta 99,9 % en peso del componente A), de 0,05 hasta 10 % en peso del componente B) y de 0,05 hasta 5 % en peso del componente C), en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta C) del 100 % en peso. Las composiciones moldeables de acuerdo con la invención contienen aquí, de manera particularmente preferida, de 93 hasta 99,9 % en peso del componente A), de 0,05 hasta 5 % en peso del componente B) y de 0,05 hasta 2 % en peso del componente C), en cuyo caso la suma del porcentaje en peso de los componentes A) hasta C) da el 100 % en peso.

Componente A

De acuerdo con la invención, las composiciones moldeables termoplásticas contienen como componente A) al menos una poliamida termoplástica.

Las poliamidas de las composiciones moldeables de la invención presentan en general un número de viscosidad de 70 hasta 350, preferentemente 70 hasta 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.

Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (promedio en peso) de al menos 5.000, tal como se describen en las patentes americanas 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.

Preferentemente se emplean poliamidas que se derivan de lactamas con 7 hasta 13 miembros de anillo, como policaprolactama, policaprilolactama y polilaurolactama así como poliamidas, las cuales se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 hasta 12, principalmente 6 hasta 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos, principalmente ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecandioico y ácido tereftálico y/o isoftálico.

Como diaminas son adecuadas particularmente alcandiaminas con 6 hasta 12, principalmente 6 hasta 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.

Poliamidas preferidas son poliamida de ácido hexametenadípico, poliamida de ácido hexametilensebácico y policaprolactama, así como copoliamidas 6/66, principalmente con una fracción de 5 hasta 95 % en peso de unidades de caprolactama.

Además, las poliamidas adecuadas pueden obtenerse a partir de ω -aminoalquilnitrilos como, principalmente, 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 la DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

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

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

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

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

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

- 20 Además de las unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas contienen unidades que se derivan de ϵ -caprolactama (a2) y/o unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina (a3).

- 25 La fracción de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama es de máximo 50 % en peso, preferentemente de 20 hasta 50 % en peso, principalmente de 25 hasta 40 % en peso, mientras que la fracción de unidades que se derivan de ácido adípico y hexametilendiamina es de hasta 60 % en peso, preferentemente de 30 hasta 60 % en peso y principalmente de 35 hasta 55 % en peso, cada caso respecto del componente A).

- 30 Las copoliamidas también pueden contener tanto unidades de ϵ -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, respecto del componente A).

La proporción entre las unidades que se derivan de ϵ -caprolactama y de ácido adípico y hexametilendiamina no se somete en este caso a ninguna restricción particular.

- 35 Las poliamidas con 50 a 80, principalmente de 60 hasta 75 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina (unidades a1)) y de 20 hasta 50, preferentemente de 25 hasta 40 % en peso de unidades que se derivan de ϵ -caprolactama (unidades a2)), cada caso respecto del componente A) han demostrado ser particularmente ventajosas para muchos propósitos de aplicación.

- 40 Además de las unidades a1) hasta a3) descritas previamente, las copoliamidas semiaromáticas A) de la invención pueden contener además cantidades inferiores, preferentemente no mayores a 15 % en peso, principalmente no mayores a 10 % en peso de otros bloques de poliamida (a4), tal como se conocen de otras poliamidas. Estos bloques componentes pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos con 4 hasta 16 átomos de carbono y diaminas alifáticas o cicloalifáticas con 4 hasta 16 átomos de carbono así como de ácidos aminocarboxílicos o de lactamas correspondientes con 7 hasta 12 átomos de carbono. Como monómeros adecuados de estos tipos aquí pueden mencionarse solo ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico o ácido isoftálico como representantes de los ácidos dicarboxílicos, 1,4-butandiamina, 1,5-pentandiamina, piperazina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,2-(4,4'-diaminodiclohexil)propano o 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano como representantes de las diaminas y caprolactama, enantolactama, ácido omega-aminoundecanoico y laurilactama como representantes de lactamas o ácidos aminocarboxílicos.

- 50 Los puntos de fusión de las copoliamidas parcialmente aromáticas A) se encuentran en el rango de 260 hasta por encima de 300°C, en cuyo caso este alto punto de fusión también está ligado con una alta temperatura de transición vítrea que por lo regular es mayor a 75, principalmente mayor a 85°C.

Copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, hexametilendiamina y ϵ -caprolactama, en caso de contenidos de aproximadamente 70 % en peso de unidades que se derivan de ácido tereftálico y hexametilendiamina, presentan puntos de fusión en el rango de 300°C y una temperatura de transición vítrea de más de 110°C.

Incluso en el caso de contenidos más bajos de aproximadamente 55 % en peso de unidades de ácido tereftálico y hexametilendiamina, las copoliamidas binarias a base de ácido tereftálico, ácido adípico y hexametilendiamina (HMD) alcanzan ya puntos de fusión de 300°C y más, en cuyo caso la temperatura de transición vítrea no se encuentra tan alto como en el caso de copoliamidas binarias que en lugar de ácido adípico o de ácido adípico/HMD contienen ϵ -caprolactama.

5

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

Polímeros AB:

PA 4 Pirrolidona

10 PA 6 ϵ -Caprolactama

PA 7 Etanolactama

PA 8 Caprilolactama

PA 9 Ácido 9-minopelargónico

PA 11 Ácido 11-aminoundecanoico

15 PA 12 Lauro lactama

Polímeros AA/BB

PA 46 Tetrametilendiamina, ácido adípico

PA 66 Hexametilendiamina, ácido adípico

PA 69 Hexametilendiamina, ácido azelaico

20 PA 610 Hexametilendiamina, ácido sebácico

PA 612 Hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico

PA 613 Hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico

PA 1212 1,12-Dodecandiamina, ácido decandicarboxílico

PA 1313 1,13-Diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico

25 PA 6T Hexametilendiamina, 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

30 PA 6/6T (véase PA 6 y PA 6T)

PA 6/66 (véase PA 6 y PA 66)

PA 6/12 (véase PA 6 y PA 12)

PA 66/6/610 (véase PA 66, PA 6 y PA 610)

PA 6I/6T (véase PA 6I y PA 6T)

35 PA PACM 12 Diaminodicyclohexilmetano, lauro lactama

PA 6I/6T/PACM como PA 6I/6T + diaminodicyclohexilmetano

PA 12/MACMI Lauro lactama, dimetil-diaminodicyclohexilmetano, ácido isoftálico

PA 12/MACMT Lauro lactama, dimetil-diaminodicyclohexilmetano, ácido tereftálico

PA PDA-T Fenilendiamina, ácido tereftálico

Pero también pueden emplearse mezclas de las poliamidas de arriba.

Componente B

De acuerdo con la invención, las composiciones moldeables termoplásticas contienen como componente B) al menos una poliéter-amina híper-ramificada. Las composiciones moldeables de la invención contienen preferentemente de 0,05 hasta 30, principalmente de 0,05 hasta 10 y particularmente preferible de 0,1 hasta 4 % en peso de al menos una poliéter-amina híper-ramificada.

La característica "híper-ramificada" significa dentro del contexto de la invención que el grado de ramificación DB (*degree of branching*) de los polímeros concernidos, que se define como $DB (\%) = 100 \times (T + Z) / (T + Z + L)$, donde T significa el número promedio de las unidades monoméricas enlazadas en el extremo, Z significa el número promedio de las unidades monoméricas que forman ramificaciones y L significa el número promedio de las unidades monoméricas enlazadas linealmente en las macromoléculas del material respectivo, es de 10 hasta 98 %, preferible de 25 - 90 % y particularmente preferible de 30 hasta 80 %.

Los polímeros híper-ramificados, llamados también polímeros altamente ramificados, deben distinguirse de los dendrímeros. Los dendrímeros son polímeros con estructura perfectamente simétrica y pueden prepararse a partir de una molécula central enlazando paso a paso respectivamente dos o más monómeros di- o poli-funcionales con cada uno de los monómeros ya enlazado. En tal caso, con cada paso de enlazamiento se multiplica el número de los grupos monoméricos (y con esto los enlaces) y se obtienen polímeros con estructuras del tipo árbol, en el caso ideal esféricas, cuyas ramas contienen respectivamente de manera exacta el mismo número de unidades monoméricas. Debido a esta estructura perfecta en muchos casos las propiedades poliméricas son ventajosas; por ejemplo, se observa una baja viscosidad y una alta reactividad debido al alto número de grupos funcionales en la superficie de la esfera. Sin embargo, la preparación se complica porque en cada paso de enlazamiento deben introducirse y volver a retirarse grupos de protección y se requieren operaciones de purificación por lo cual los dendrímeros se producen solamente a escala de laboratorio.

Sin embargo pueden producirse polímeros altamente ramificados o híper-ramificados mediante proceso industriales a gran escala. En el contexto de la presente invención el término híper-ramificado comprende al término altamente ramificado y se usa en lo sucesivo de manera representativa de ambos conceptos. Los polímeros híper-ramificados también presentan, junto a estructuras dendríticas perfectas, cadenas poliméricas lineales y ramas poliméricas desiguales, lo cual, no obstante, no empeora esencialmente las propiedades poliméricas en comparación con las de los dendrímeros perfectos. Los polímeros híper-ramificados pueden producirse principalmente mediante dos vías de síntesis que son conocidas como AB₂ y A_x+B_y. Aquí A_x y B_y representan diferentes monómeros y los índices x e y representan el número de los grupos funcionales que están contenidos en A o B, es decir representan la funcionalidad de A o B. En la vía AB₂ se hace reaccionar un monómero trifuncional, que tiene un grupo reactivo A y dos grupos reactivos B, hacia un polímero altamente o híper-ramificado. En la síntesis de A_x y B_y, representada en el ejemplo de la síntesis A₂+B₃, se hace reaccionar un monómero difuncional A₂ con un monómero trifuncional B₃. En tal caso, primero se genera un producto de adición 1:1 de A y B con un grupo funcional A y dos grupos funcionales B en promedio, el cual puede reaccionar igualmente hacia un polímero híper-ramificado.

Los polímeros híper-ramificados (no dendrímeros) usados de acuerdo con la invención se distinguen de los dendrímeros por el grado de ramificación arriba definido. En relación con la presente invención "dendrímeros" son los polímeros cuando su grado de ramificación DB sea = 99,9 - 100 %. De esta manera, un dendrímero presenta el número máximo posible de sitios de ramificación que solo puede lograrse mediante una estructura altamente simétrica. Para la definición del "Degree of Branching" véase también H. Frey et al., Acta Polim. 1997, 48, 30.

De esta manera en el contexto de esta invención han de entenderse por polímeros híper-ramificados moléculas esencialmente no reticuladas que son no uniformes tanto estructuralmente como también molecularmente.

En el contexto de la presente invención, preferentemente se emplean poliéter-aminas híper-ramificadas altamente funcionales B). Por una poliéter amina híper-ramificada altamente funcional en el contexto de esta invención ha de entenderse un producto que además de los grupos de éter y los grupos amino que forman el esqueleto del polímero, además tiene ubicados en los extremos o en los lados en promedio al menos tres, preferible al menos seis, principalmente preferible al menos diez grupos funcionales. Los grupos funcionales son preferentemente grupos OH. El número de los grupos funcionales ubicados en los extremos o en los lados en principio no está restringido hacia arriba, aunque los productos con un número muy alto de grupos funcionales pueden presentar propiedades indeseadas, como por ejemplo alta viscosidad o mala solubilidad. Los poliéter-amina-poliolés híper-ramificados, altamente funcionales de la presente invención presentan preferentemente no más de 500 grupos funcionales ubicados en los extremos o en los lados, principalmente no más de 100 grupos ubicados en el extremo o en los lados.

El componente B) puede obtenerse preferentemente mediante reacción de

- al menos una amina terciaria con grupos funcionales hidroxilo, principalmente al menos una di-, tri- o tetraalcanolamina, opcionalmente en presencia de

- aminas secundarias que tienen grupos hidroxilo en calidad de sustituyente, principalmente dialcanolaminas y/o opcionalmente en presencia de poliéter-poliol di- o poli-funcionales, en cuyo caso la reacción se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de transesterificación y eterificación.

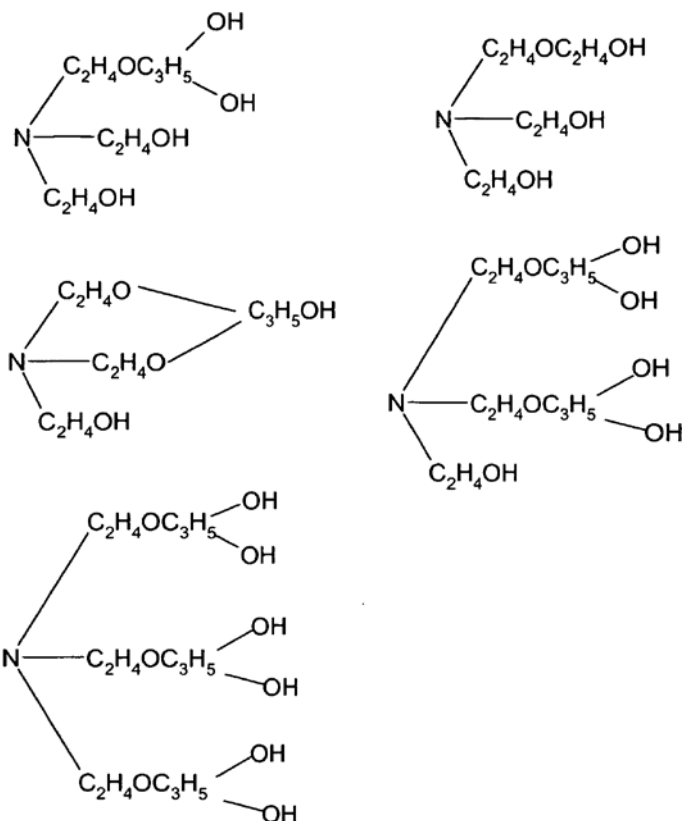
Además, otra modalidad preferida del componente B) puede obtenerse mediante otra reacción de las poliéter-aminas previamente mencionadas que pueden obtenerse mediante reacción con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno, principalmente polietileniminas con un bloque interno de poli(óxido de etileno) y con un bloque externo de poli(óxido de propileno) tal como se describe en la solicitud de patente europea con el número de referencia 07120395.4, así como polietileniminas alcoxiladas tal como se describen en la solicitud de patente europea con el número de referencia 07120393.9.

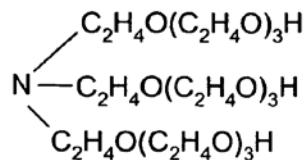
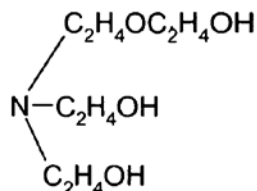
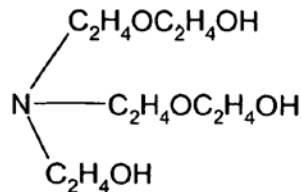
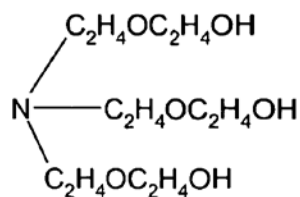
10 Dialcanolaminas terciarias preferidas con grupos funcionales hidroxilo son:

Dietanolalquilaminas con residuos alquilo de C_1 hasta C_{30} , principalmente C_1 hasta C_{18} , dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina, dipentanolamina, dihexanolamina, N-metil-dietanolamina, N-metil-dipropanolamina, N-metil-diisopropanolamina, N-metil-dibutanolamina, N-metil-dipentanolamina, N-metil-dihexanolamina, N-etil-dietanolamina, N-etil-dipropanolamina, N-etil-diisopropanolamina, N-etil-dibutanolamina, N-etil-dipentanolamina, N-etil-dihexanolamina, N-propil-dietanolamina, N-propil-dipropanolamina, N-propil-diisopropanolamina, N-propil-dibutanolamina, N-propil-dipentanolamina, N-propil-dihexanolamina, dietanoletilamina, dietanolpropilamina, dietanolmetilamina, dipropanolmetilamina, ciclohexanoldietanolamina, dicitlohexanoletanolamina, ciclohexildietanolamina, dicitlohexildietanolamina, dicitlohexanoletilamina, bencildietanolamina, dibenciletanolamina, bencildipropanolamina, tripentanolamina, trihexanolamina, etilhexiletanolamina, octadecildietanolamina, y polietanolaminas.

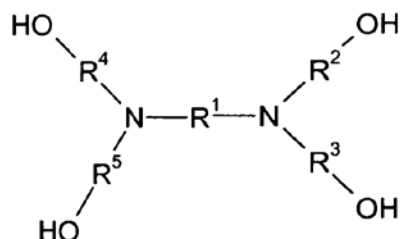
Trialcanolaminas preferidas son trimetanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanolamina, tributanolamina, tripentanolamina, y los productos derivados de las mismas.

Además, como trialcanolaminas se prefieren:





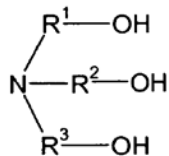
Tetraalcanolaminas preferidas son:



En cuyo caso preferentemente R^1 significa = $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ hasta $(\text{CH}_2)_8$, principalmente $(\text{CH}_2)_2\text{-(CH}_2)_4$; y en cuyo caso $\text{R}^2\text{-R}^5$ significan preferentemente C_2 hasta C_6 , principalmente C_2 y C_3 , en cuyo caso particularmente se prefieren N,N,N',N' -tetrahidroxietilendiamina, N,N,N',N' -tetrahidroxietilbutilendiamina, N,N,N',N' -tetrahidroxipropilendiamina, N,N,N',N' -tetrahidroxipropilbutilendiamina, N,N,N',N' -tetrahidroxipropilbutilendiamina, N,N,N',N' -tetrahidroxipropilbutilendiamina.

Preferentemente, el componente B) tiene en promedio al menos 3 grupos funcionales OH por molécula, es decir la funcionalidad de OH promedia es de al menos 3. El componente B) puede obtenerse de manera particularmente preferida mediante reacción de al menos una trialcanolamina opcionalmente con dialcanolaminas y/u opcionalmente con polieteroles di- o polifuncionales.

En una forma particularmente preferida de realización el componente B) puede obtenerse mediante reacción de al menos una trialcanolamina de la fórmula general



En la que los residuos R^1 hasta R^3 independientemente entre sí significan grupos alquileo iguales o diferentes, lineales o ramificados, preferentemente con 2 hasta 10 átomos de C, principalmente de 2 hasta 6 átomos de C.

Como material de partida se emplea preferiblemente trietanolamina, tripropanolamina, triisopropanol-amina o tributanolamina o sus mezclas; opcionalmente en combinación con dialcanolaminas, como dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina, N,N' -dihidroxialquil-piperidina (alquilo = $\text{C}_1\text{-C}_8$), dicitclohexanolamina, dipentanolamina, dihexanolamina, en cuyo caso se prefieren dialcanolaminas.

Además, las arriba mencionadas trialcanolaminas se emplean opcionalmente en combinación con polieteroles di- o polifuncionales, principalmente a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Muy particularmente se prefiere usar, sin embargo, trietanolamina y triisopropanolamina o su mezcla como producto de partida.

Después de la reacción, es decir sin más modificación, las poliéter-aminas híper-ramificadas B) están terminadas con grupos hidroxilo. Se disuelven bien en diferentes solventes.

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

- 5 Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácido alcanoico, cetonas, ésteres alcoxilados de ácido alcanoico y sus mezclas.

Particularmente se prefieren bencenos y naftalinas mono- o poli-alquilados, cetonas, ésteres alquílicos de ácido alcanoico y ésteres alcoxílicos de ácido alcanoico así como sus mezclas.

- 10 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que comprenden preponderantemente hidrocarburos aromáticos de C₇- hasta C₁₄ y pueden comprender un rango de ebullición de 110 hasta 300°C, particularmente preferible son tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftalina y mezclas que contienen tales.

- 15 Ejemplos de éstos son las marcas de Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CAS No. 64742-95-6, preponderantemente aromáticos de C₉ y C₁₀, rango de ebullición de aproximadamente 154-178°C), 150 (rango de ebullición 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 pueden obtenerse en el comercio bajo las denominaciones Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, rango de ebullición de aproximadamente 158-198°C o Kristallöl 60: CAS-No. 64742-82-1), Testbenzin (por ejemplo, igualmente CAS No. 64747-82-1) o Solventnafta (ligera: rango de ebullición aproximadamente 155-180°C, pesada: rango de ebullición aproximadamente 225-300°). El contenido de aromáticos de este tipo de mezclas de hidrocarburos por lo regular es de más de 90 % en peso, preferiblemente más de 95, particularmente preferible más de 98 y muy particularmente preferible más de 99 % en peso. Puede ser práctico emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftalina.
- 20

- 25 El contenido de hidrocarburos alifáticos por lo regular es de menos de 5, preferible de menos de 2,5 y particularmente preferible de menos de 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, 1-metoxipropilacetato-2 y 2-metoxietilacetato.

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

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

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

- 35 Además se prefieren acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de 2-metoxietilo, 2-butanona, iso-butil-metilcetona así como sus mezclas, principalmente con las mezclas de hidrocarburos aromáticos arriba listados. Mezclas de este tipo pueden prepararse en proporción de volumen de 5:1 hasta 1:5, preferible en proporción de volumen de 4:1 hasta 1:4, particularmente preferible en proporción de volumen de 3:1 hasta 1:3 y muy particularmente preferible en proporción de volumen de 2:1 hasta 1:2.

- 40 Solventes preferidos son acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, iso-butilmetilcetona, 2-butanona, marcas Solvesso® y xileno.

Además, como solventes pueden ser adecuados 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, etilencarbonato o propilencarbonato.

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

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

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

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

5 Para acelerar la reacción se adicionan preferentemente catalizadores o mezclas de catalizadores. Catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de eterificación 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, tales como ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido fosforoso o ácido hipofosforoso.

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

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

15 Además, también es posible controlar la reacción de policondensación adicionando el catalizador adecuado o seleccionando una temperatura adecuada. Además, mediante la composición de los componentes de partida y mediante tiempo de residencia es posible ajustar el peso molecular promedio de los polímeros.

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

20 Para interrumpir la reacción de policondensación intermolecular 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 durante el almacenamiento. Este por lo regular es el caso 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.

25 Además, el catalizador puede desactivarse, en el caso de catalizadores básicos, adicionando un componente ácido, por ejemplo, un ácido de Lewis o un ácido de protones orgánico o inorgánico, por ejemplo; en el 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 adecuarse adicionando solvente.

30 El componente B) tiene en el contexto de la presente invención preferentemente una temperatura de transición vítrea de menos de 50°C, particularmente preferible de menos de 30°C y principalmente de menos de 10°C.

Un número de OH del componente B) determinado según DIN 53240 es favorable en el rango de 50 hasta 1000 mg KOH/g. Preferentemente el componente B) tiene un número OH de 100 hasta 900 mg KOH/g según DIN 53240, muy preferiblemente de 150 hasta 800 mg KOH/g.

35 El peso molar promedio en número M_w se encuentra casi siempre entre 1.000 y 500.000, preferible de 2.000 hasta 300.000 g/mol, el peso molar promedio en número M_n es de 500 hasta 50.000, preferible entre 1.000 y 40.000 g/mol, medido por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) con hexafluorisopropanol como fase móvil y polimetilmetacrilato (PMMA) como estándar.

40 La preparación de las poliéter-aminas hiper-ramificadas B) se efectúa muchas veces se efectúa en un rango de presión de 0,1 mbar hasta 20 bar, preferible de 1 mbar hasta 5 bar, en reactores o cascadas de reactores, que se operan por lotes, semi-continuamente o continuamente.

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

45 Si se requiere, la mezcla de reacción puede someterse a un descoloramiento, 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 hasta 50 % en peso, preferible de 0,5 hasta 25 % en peso, particularmente preferible de 1 hasta 10 % en peso a temperaturas de por ejemplo de 10 hasta 100°C, preferible de 20 hasta 80°C y particularmente preferible de 30 hasta 60°C.

50 Opcionalmente, la mezcla de reacción también puede filtrarse para retirar las precipitaciones eventualmente presentes.

En otra forma preferida de realización el producto se separa por arrastre, es decir que se libera de los compuestos volátiles de bajo peso molecular. Para este propósito, al alcanzar el grado deseado de conversión puede desactivarse opcionalmente el catalizador y se retiran los componentes volátiles de bajo peso molecular, por

ejemplo agua, los amino-alcoholes usados como material de partida o los compuestos oligoméricos o cíclicos volátiles, opcionalmente introduciendo un gas, preferentemente nitrógeno o gases nobles, opcionalmente a presión reducida.

Componente C

- 5 De acuerdo con la invención, las composiciones moldeables termoplásticas contienen al menos un óxido amorfo y/u oxihidróxido de al menos un metal o semimetal con un diámetro promedio, ponderado en número, de las partículas primarias de 0,5 hasta 20 nm.

10 Amorfo significa aquí que los óxidos y/u oxihidróxidos C) de las composiciones moldeables termoplásticas de la invención esencialmente no son cristalinas, preferentemente no son cristalinas de manera completa. Por consiguiente, los silicatos en el sentido mineralógico, principalmente los filosilicatos, no se usan como componente C) para la presente invención. Los óxidos y/u oxihidróxidos de la presente invención se obtienen sintéticamente, preferentemente mediante procesos químicos en solución.

15 Los métodos para la producción de óxidos amorfos y/u oxihidróxidos son fundamentalmente conocidos por el experto en la materia. Los óxidos y/u oxihidróxidos se forman preferentemente a partir de un compuesto de partida que contiene al menos un metal y/o semimetal M mediante hidrólisis por lo cual se forma un óxido y/u oxihidróxido en el marco de una policondensación. En el transcurso de la policondensación se forman los óxidos y/u oxihidróxidos en forma de particular en cuyo caso se generan primero las llamadas partículas primarias las cuales se obtienen según las condiciones de reacción ya sea en forma de una solución coloidal de las partículas (llamada en lo sucesivo sol) o las partículas primarias, reticulándose entre sí en gran medida, forman una interconexión, por lo cual se genera un, así llamado, gel, en el que, no obstante, aún pueden detectarse partículas primarias aisladas.

20 Las condiciones de reacción controlan el crecimiento de las partículas primarias frente a su reticulación entre sí y son conocidas fundamentalmente por el experto en la materia. Si se selecciona como pH de la policondensación un valor de pH menor a 7, se efectúa con frecuencia la formación de un gel. Si se selecciona un valor de pH mayor a pH, en ausencia de sales se efectúa con frecuencia la formación de soles (soluciones coloidales de partículas primarias). Los parámetros que influyen el curso de la reacción y, de esta manera, la formación de las partículas primarias y la formación de geles, principalmente: estructura del compuesto de partida, solvente, valor de pH, auxiliares, catalizadores, temperatura. Puesto que las composiciones moldeables termoplásticas de la invención contienen un óxido y/u oxihidróxido con un tamaño de partículas de las partículas primarias de 0,5 hasta 20 nm, la reacción debe controlarse de tal manera que se impida una aglomeración en gran medida o el crecimiento de las partículas primarias más allá del rango mencionado. Los métodos correspondientes para conducir la reacción son conocidos para el experto en la materia y pueden encontrarse en libros de texto sobre la química de soles-geles.

30 Como metales y/o semimetales se toman en consideración aquellos que son capaces de formar óxidos y/u oxihidróxidos en presencia de solventes próticos, principalmente agua, a partir de compuestos de partida que contienen el metal y/o semimetal; es decir, aquellos metales y/o semimetales M para los cuales son conocidos o disponibles compuestos de partida hidrolizables y policondensables, es decir obtenibles con métodos conocidos. Ejemplos de metales y/o semimetales M adecuados son Si, Ti, Fe, Ba, Zr, Zn, Al, Ga, In, Sb, Bi, Cu, Ge, Hf, La, Li, Nb, Na, Ta, Y, Mo, V y Sn. Preferentemente, el metal y/o semimetal M se selecciona de Si, Ti, y Ba, principalmente Si.

Un método para la producción del componente C) comprende preferentemente los siguientes pasos:

- 40 - Se proporciona al menos un compuesto de partida junto con un solvente prótico y opcionalmente otros aditivos;
- Se hidroliza el compuesto de partida, en cuyo caso transcurre la reacción de policondensación y se obtiene el componente C);
- Opcionalmente se separa el solvente del componente C).

45 Para la producción de las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención el componente C) se pone en contacto con el componente A) o con un precursor del componente A), preferentemente se dispersa de forma homogénea en el componente A).

En una primera forma preferida de realización el componente C) puede obtenerse a partir de un sol.

50 Por sol en el contexto de la presente invención debe entenderse una solución coloidal de las partículas primarias, que se presentan preferentemente, de manera preponderante, en forma no aglomerada, principalmente de manera esencial en forma no aglomerada, es decir esencialmente en forma aislada. Los soles son, en el contexto de la presente invención, sistemas dispersos, esencialmente estables; es decir, estables durante un lapso de tiempo de varios minutos, preferentemente varias horas, principalmente varios días. Solución coloidal significa aquí partículas primarias dispersadas en un medio de dispersión en forma coloidal.

Por solvente debe entenderse aquí el medio dispersante, es decir la fase líquida continua en la que las partículas están presentes en estado coloidal.

Para el experto en la materia son conocidos los procesos para la producción de los soles arriba definidos y se describen, por ejemplo, en Iler, Ralph K. "The Chemistry of Silica", capítulo 4: "Colloidal Silica-Concentrated Sols", John Wiley & Sons, New York, 1979, ISBN:0-471-02404-X, páginas 331-343.

Entre los métodos allí listados para la producción de soles, principalmente de soles a base de SiO_2 , se prefieren los siguientes:

- Neutralización de silicatos solubles por ácidos

- Electrodialisis

- 10 - Intercambio iónico

- Hidrólisis de los precursores que contienen el metal y/o semimetal

En una forma particularmente preferida de realización los soles se obtienen mediante un proceso de intercambio iónico. Durante el proceso de intercambio iónico al menos un precursor, principalmente silicato de sodio, se somete a intercambio iónico, en cuyo caso se prefiere el uso de una resina intercambiadora de iones, y se convierte en soles y opcionalmente geles de óxidos y/u oxihidróxidos de metales y/o semimetales. Procesos de este tipo se describen, por ejemplo, en el marco de la referencia bibliográfica mencionada previamente en las páginas 333 hasta 334 bajo el título "Ion Exchange".

Los soles de la presente invención pueden contener impurezas condicionadas por la preparación, las cuales pueden atribuirse a otros metales, tales como Na, K y/o Al.

20 Preferentemente se pone en contacto el componente C) en una forma obtenida de un sol con el componente A), en cuyo caso particularmente se prefiere, antes de emplearse en una forma adecuada, separar del solvente el óxido y/u oxihidróxido contenido en el sol, principalmente por secamiento mediante métodos de secamiento usuales, conocidos por el experto en la materia. Particularmente se prefiere mezclar el componente C) en forma de partículas sin solvente con el componente A).

25 Según otra, una segunda, forma preferida de realización el componente C) puede obtenerse a partir de un método de sol-gel. Preferentemente, el componente C) se pone en contacto aquí, como gel o en una forma obtenida de un gel, con el componente A).

30 Por gel en el contexto de la presente invención se entiende un óxido y/u oxihidróxido de acuerdo con la invención en el que las partículas primarias están enlazadas entre sí al menos parcialmente. Un gel en el sentido de la presente invención no es dispersable coloidalmente, a diferencia de un sol, tal como se definió arriba.

Procesos de sol-gel para la producción de óxidos y/u oxihidróxidos de metales y/o semimetales son conocidos para el experto en la materia. Tales procesos sol-gel se describen, por ejemplo, en Sanchez et al., Chemistry of Materials 2001, 13, 3061-3083.

Un proceso sol-gel para la producción del componente C) comprende preferentemente los siguientes pasos:

- 35 - se proporciona al menos un compuesto de partida junto con un solvente y opcionalmente otro aditivo;

- se hidroliza el compuesto de partida, en cuyo caso se efectúa una reacción de policondensación y se obtiene el componente C) en forma de un gel;

- el solvente se separa opcionalmente del componente C).

40 Además, los geles pueden prepararse a partir de los soles descritos arriba reticulando las partículas coloidales. Por lo tanto, los métodos para la preparación de los soles se diferencian opcionalmente de los métodos para la preparación de geles solo por la variación de determinados parámetros de proceso, como por ejemplo el valor de pH.

45 En una forma particularmente preferida de realización como compuestos de partida se emplean aquellos que contienen el metal y/o semimetal M y al menos tres grupos alcoxilato RO que están enlazados al M. El compuesto de partida no contiene preferentemente ligantes distintos de RO. En una forma preferida de realización se emplean los compuestos de partida de la fórmula $\text{M}(\text{OR})_n$, en cuyo caso n es = 2, 3 o 4 de manera particularmente preferida y n = 4 de manera muy particularmente preferida.

Los grupos alcoxilo RO pueden ser idénticos o diferentes, independientemente entre sí, en cuyo caso en el último caso se prefiere la estructura $\text{M}(\text{OR})_r(\text{OR}^1)_t$, en cuyo caso r = 2 o 3 y t = 1 o 2. Preferentemente r + t es = 4.

En general, R y R¹ son grupos alifáticos lineales o ramificados que comprenden 1 hasta 12 átomos de carbono. Los grupos R y R¹ alifáticos, lineales o ramificados, contienen preferentemente de 2 hasta 8 átomos de carbono. Los grupos R y R¹ adecuados son grupos alquilo lineales o ramificados, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, n-pentilo, n-hexilo y n-octilo. Otros grupos R adecuados son hidrocarburos aromáticos, principalmente fenilo. Preferentemente, R y R¹ contienen de 2 hasta 4 átomos de carbono y se seleccionan preferentemente de etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo e iso-butilo.

En otra forma preferida de realización se emplean dos o más de dos compuestos de partida diferentes que contienen respectivamente al menos un metal o semimetal M, en cuyo caso al menos uno de los compuestos de partida contienen un M seleccionado de Si, Ti, Fe, Ba, Zr, Zn, Al, Ga, In, Sb, Bi, Cu, Ge, Hf, La, Li, Nb, Na, Ta, Y, Mo, V y Sn. De esta manera se obtienen óxidos y/u oxihidróxidos mezclados.

Preferentemente se selecciona al menos uno de los compuestos de partida de los alcoxilatos de metal o semimetal arriba descritos. El segundo compuesto de partida, y opcionalmente otros compuestos de partida, se componen entonces preferentemente de sales solubles de metales y/o semimetales, por ejemplo acetatos o hidróxidos, que forman óxidos mezclados con los metales y/o semimetales.

Compuestos preferidos de partida para el proceso sol-gel son ortosilicato de tetraetilo (TEOS), tetraisopropóxido de titanio (TPOT) y tetra-n-butóxido de titanio. Además, se prefiere emplear una mezcla de TPOT e hidróxido de bario.

Como catalizadores para la preparación de los geles se emplean preferentemente ácidos, preferentemente ácidos fuertes como, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El proceso sol-gel se realiza aquí preferentemente a valores de pH por debajo 5, por ejemplo de 1 hasta 4, preferentemente de 2 a 4.

En otra forma preferida de realización como precursores del componente C) se emplean sales de ácidos oxigenados a base del metal y/o semimetal M o los mismos ácidos, preferentemente aquellos de la estructura (MO_x · n H₂O), en cuyo caso x es preferentemente 2. Un ejemplo conocido de un ácido tal es ácido silícico. A partir de estos precursores se obtienen el sol o el gel de manera conocida en presencia de un solvente, preferentemente agua, mediante hidrólisis, preferentemente de manera catalizada por un catalizador. Como catalizador se toman en consideración ácidos y bases.

Solventes adecuados para los procesos descritos son conocidos para el experto en la materia. Fundamentalmente se toman en consideración todos los solventes práticos conocidos como solventes para los procesos de producción descritos del componente C). Solventes adecuados son, por ejemplo, agua, alcoholes y mezclas de agua y alcoholes. El solvente preferido es agua.

El componente C) en la forma empleada es poroso, es decir antes de ponerlo en contacto con el componente A). Los materiales porosos contienen espacios huecos, principalmente poros de forma y tamaños diferentes.

El componente C) es preferentemente microporoso. Materiales microporosos son aquellos que contienen microporos. Microporos, en el contexto de la presente invención, son poros con diámetros de menos de 2 nm de conformidad con la clasificación de la IUPAC. Tales materiales microporosos tienen grandes superficies específicas.

Con el fin de determinar la microporosidad, el experto en la materia acude principalmente a las isotermas de adsorción de argón (Ar). Para determinar la microporosidad en este caso se analiza el rango de baja presión de argón.

Un compuesto microporoso se caracteriza en el contexto de la presente invención porque absorbe una cantidad de al menos 30 cm³ de argón por gramo de material de muestra (componente C en la forma empleada) en una medición volumétrica de la isoterma de adsorción a temperatura y presión estándares (STP) a una presión absoluta de 2670 Pa. La isoterma de adsorción se registra en tal caso a una temperatura de 87,4 K con un intervalo de 10 s según DIN 66135-1.

Preferentemente, el componente C) en la forma empleada adsorbe al menos 60 cm³ Ar por gramo de material de muestra según el método descrito arriba a una presión absoluta de 2670 Pa y una temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1. De manera particularmente preferida el componente C) en la forma empleada adsorbe al menos 80 cm³ por gramo de material de muestra según el método arriba descrito a una presión absoluta de 2670 Pa y temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1, principalmente de al menos 100 cm³/g.

Además se prefiere si el componente C) en la forma empleada adsorbe al menos 50 cm³, preferentemente al menos 70 cm³, principalmente al menos 90 cm³ Ar por gramo de material de muestra según el método arriba descrito a una presión absoluta de 1330 Pa y una temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1.

Por razones estructurales los óxidos y/u oxihidróxidos de metales y/o semimetales adecuados presentan un límite superior respecto de la cantidad adsorbida de argón en las condiciones descritas. Un límite superior tal es, por ejemplo, de 500 cm³ de Ar por gramo de material de muestra según el método descrito arriba a una presión absoluta de 2670 Pa y una temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1 y por ejemplo 400 cm³ de Ar por gramo de material de muestra a una presión absoluta de 1330 Pa y una temperatura de 87,4 K.

Para determinar la fracción volumétrica de los microporos y la superficie específica de los microporos se toman en consideración diferentes métodos a partir de las isothermas de adsorción de argón descritas.

Un método adecuado es el método de DFT (density functional theory) según Olivier and Conklin, que se describe en Olivier, J. P., Conklin, W. B., and v. Szombathely, M.: "Characterization of Porous Solids III" (J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, Eds.), p. 81 Elsevier, Amsterdam, 1994. A este método se hace referencia en lo sucesivo de manera abreviada como método DFT de Olivier-Conklin.

Preferentemente, el componente C) tiene en la forma empleada una superficie específica acumulativa de microporos (poros menores a 2 nm) de al menos 40 m²/g, preferentemente de al menos 60 m²/g, principalmente de al menos 100 m²/g, por ejemplo de al menos 150 m²/g, determinada mediante el método DFT de Olivier-Conklin aplicado a la isoterma de adsorción de Ar, que fue registrada a una temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1, en cuyo caso se seleccionan los siguientes parámetros de modelo para el ajuste matemático: poros con forma de ranura, regularización no negativa, sin suavizar.

Componentes adecuados C) tienen un límite superior condicionado por su estructura en relación con la superficie específica acumulativa de los microporos que es, por ejemplo de aproximadamente 600 m²/g. Preferentemente, el componente C) tiene en la forma empleada una superficie específica acumulativa de microporos de 40 hasta 500 m²/g, principalmente de 100 hasta 400 m²/g, determinadas respectivamente según el método DFT de Olivier-Conklin.

El componente C) en la forma empleada puede caracterizarse además por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Por el método BET en el contexto de la presente invención se entiende el análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77,35 K según DIN 66131. El método BET no es selectivo para microporos. La superficie específica obtenida de esta manera también caracteriza poros en el rango de 2 hasta 50 nm (macroporos).

Preferentemente, el componente C) en la forma empleada tiene una superficie específica de al menos 150 m²/g, particularmente preferible de al menos 250 m²/g, principalmente de al menos 350 m²/g según el método BET. Los componentes C) adecuados en el contexto de la presente invención tienen un límite superior, condicionado por su estructura, de la superficie específica según BET, que se encuentra en el rango de aproximadamente 800 m²/g, que depende de manera conocida, entre otras cosas, del tamaño promedio seleccionado de partículas y el cual no debe seleccionarse demasiado grande.

Preferentemente, el componente C) tiene una superficie específica BET según DIN 66131 de 150 hasta 700 m²/g, principalmente de 200 hasta 500 m²/g.

Los óxidos y/o oxihidróxidos C) pueden contener un único metal y/o semimetal o representar óxidos y/o oxihidróxidos de una combinación de dos o más de dos metales y/o semimetales M, seleccionados de Si, Ti, Fe, Ba, Zr, Zn, Al, Ga, In, Sb, Bi, Cu, Ge, Hf, La, Li, Nb, Na, Ta, Y, Mo, V y Sn. Los óxidos y/o oxihidróxidos comprenden en tal caso redes poliméricas oxídicas, enlazadas con oxígeno que pueden contener parcialmente además grupos hidroxilo como ligantes y/o agua enlazada químicamente (oxihidróxidos en el último caso). Además, el componente C) puede tener impurezas en forma de otros iones diferentes de M, principalmente metales alcalinos y/o alcalinotérreos, así como ligantes no hidrolizados o no hidrolizables.

En una forma particularmente preferida de realización las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen como componente C) un óxido amorfo y/o oxihidróxido de silicio con un diámetro promedio, ponderado en número en número, de las partículas primarias que es de 0,5 hasta 20 nm. El SiO₂ puede contener además ligantes OH y/o agua.

Preferentemente, el componente C) en la forma empleada tiene un diámetro, promedio ponderado en número, de las partículas primarias que es de 1 hasta 15 nm, preferentemente de 1 hasta 10 nm, principalmente de 2 hasta 8 nm.

Preferentemente, el diámetro promedio, ponderado en número, de las partículas primarias se selecciona de tal manera que éste sea menor que el radio de giro R_g, promedio en número, del componente A). Principalmente, el componente C) tiene un diámetro promedio, ponderado en número, de las partículas primarias de al menos 1 nm y de menos de R_g, particularmente preferible de 1 nm hasta (R_g menos 3 nm).

El radio de giro R_g promedio en número se calcula como sigue, en el contexto de la presente invención:

$$R_g = \left(\frac{2M_n}{3} \right)^{0.5} b ,$$

En cuyo caso b representa la longitud de segmento de una unidad monomérica del componente A). El experto en la materia calcula b como la distancia atómica entre ambos extremos de una unidad monomérica por medio de cálculos de modelación molecular. M_n se refiere al peso molecular ponderado en número que se determina mediante

cromatografía de permeación en gel (GPC) según ISO 16014-4 a una temperatura de 140 °C en ácido sulfúrico como solvente.

Para la determinación de diámetros de partícula promedio se toman en consideración diferentes métodos de determinación. El diámetro de partícula promedio de soluciones coloidales puede determinarse, como es sabido, principalmente mediante ultracentrífuga.

El diámetro de partículas promedio, ponderado en número, de las nanopartículas en una matriz polimérica se determina en el contexto de la presente invención mediante microscopía de electrones de transmisión (TEM) investigando un microtomo representativo, es decir uno estadísticamente significativo.

En el contexto de la presente invención debe entenderse por diámetro de partículas promedio ponderado en número el valor de mediana d_{50} que se obtiene mediante evaluación de análisis de imagen de una medición TEM de la composición moldeable termoplástica, preferentemente mediante evaluación de un microtomo con un espesor de 70 nm o menor. El experto en la materia selecciona el espesor, el tamaño y la cantidad de los cortes de tal manera que se obtenga un valor promedio estadísticamente significativo; principalmente el número de las partículas tomadas del componente C) es de al menos 100. Al evaluarse debe tomarse en cuenta que para la determinación del valor promedio solo se usa el componente C), si otros materiales adicionados están contenidos.

Al determinar los valores de d_{50} también debe tomarse en cuenta que los diámetros de las partículas primarias entran en la determinación y no los tamaños de aglomerados o de otras superestructuras.

En la evaluación no han de tomarse en consideración las partículas con un tamaño de más de 100 nm, ya que éstas no pueden interpretarse como óxidos y/u oxihidróxidos en forma de nanopartículas en el contexto de la invención. Los pigmentos oxídicos pueden estar presentes, por ejemplo, como componente F) en forma de pigmentos en las composiciones moldeables de la invención.

El diámetro de partículas es el diámetro más pequeño a través del centro geométrico de la partícula que está representada en la imagen TEM.

Preferentemente, las partículas del componente C) son en gran medida isótropas. Preferentemente el componente C) tiene una proporción de aspecto promedio entre el diámetro más largo y el más corto (largo/ ancho) a través del centro geométrico de la partícula de 4 hacia 1, principalmente de 3 hacia 1, particularmente preferible de 2 hacia 1. Particularmente se prefiere que la proporción de aspecto promedio del componente C) sea de aproximadamente 1, principalmente de 1 hasta 1,4. La proporción de aspecto promedio se determina de manera análoga al diámetro de partícula promedio mediante análisis de imagen por medio de TEM y se define y se indica en el contexto de la presente invención como el valor d_{50} .

En el contexto de la presente invención se prefiere además si la distribución espacial de las nanopartículas es homogénea en gran medida en la composición moldeable termoplástica, es decir, las partículas se presentan distribuidas espacialmente en gran medida de manera uniforme.

Además, se prefiere cuando el ancho de la distribución de los diámetros de partícula es relativamente limitado. Con otras palabras: el componente C) tiene preferiblemente una distribución estrecha de tamaños de partícula; los diámetros de partícula se encuentran principalmente, esencialmente, en el rango de 1 hasta 20 nm, particularmente preferible de 1 hasta 10 nm, muy particularmente preferible de 2 hasta 8 nm. Muy particularmente se prefiere que la distribución de los tamaños de partícula del componente C) esencialmente sea monomodal y estrecha; es decir que la distribución de los tamaños de partícula del componente C) se asemeja a una distribución de Poisson.

Componente D

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención, en una forma de realización, pueden contener además, como componente D), al menos una polietilenimina. Si se emplea una polietilenimina D), las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen en una forma preferida de realización de 0,01 hasta 30 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polietilenimina. La fracción de componente D) es preferentemente de 0,3 hasta 4 % en peso y principalmente de 0,3 hasta 3 % en peso respecto de la suma del % en peso de A) hasta D).

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen en el marco de esta forma de realización, de manera particularmente preferida, de 55 hasta 99,7 % en peso del componente A), de 0,1 hasta 15 % en peso del componente B), de 0,1 hasta 15 % en peso del componente C) y de 0,1 hasta 15 % en peso del componente D), en cuyo caso la suma del porcentaje en peso de los componentes A) hasta D) arroja como resultado 100 % en peso.

Por polietileniminas en el contexto de la presente invención debe entenderse tanto los homopolímeros como también los copolímeros que pueden obtenerse, por ejemplo, de acuerdo con los métodos de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Aziridines", electronic release (artículo divulgado el 15.12.2006) o de acuerdo con 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 se disocian desprendiendo ácidos, ácidos o ácidos de Lewis. Homopolímeros de este tipo son polímeros ramificados que contienen por lo regular grupos amino primarios, secundarios y terciarios en una proporción de cerca de 30 % hacia 40 % hacia 30 %. La distribución de los grupos amino puede determinarse mediante espectroscopia ^{13}C -RMN.

Como monómeros se emplean preferentemente compuestos que tienen al menos dos funciones amino. Como comonómeros adecuados pueden nombrarse, por ejemplo, alquilendiaminas con 2 hasta 10 átomos de C en el residuo de alquilo, en cuyo caso se prefieren etilendiamina y propilendiamina. Otros comonómeros adecuados son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilenti-triamina, tripropilenti-tetramina, dihexametilenti-triamina, aminopropilenti-triamina y bis-aminopropilenti-triamina.

Polietileniminas tienen usualmente un peso molecular promedio (promedio en peso) de 100 hasta 3.000.000, preferentemente de 800 hasta 2.000.000 (determinado mediante dispersión de luz).

Además son adecuadas las polietileniminas reticuladas que pueden obtenerse mediante reacción de polietileniminas con agentes reticuladores bi- o polifuncionales, los cuales tienen como grupos funcionales al menos una unidad de halogenhidrina, glicidilo, aziridina, isocianato o un átomo de halógeno. Como ejemplos pueden mencionarse epiclorohidrina o éteres de bis-clorohidrina de polialquilenglicoles con 2 hasta 100 unidades de óxido de etileno y/o de óxido de propileno así como los compuestos listados en la DE-A 19 93 17 20 y la US 4 144 123. Los métodos para la producción de polietileniminas reticuladas son conocidos, entre otras, de los documentos mencionados arriba, así como de EP-A 895 521 y EP-A 25 515. También 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 imino de las polietileniminas. Agentes de injerto y métodos para la producción de polietileniminas injertadas que son adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en la EP-A 675 914.

Polietileniminas igualmente adecuadas son polímeros amidados que se obtienen usualmente mediante reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, sus ésteres o anhídridos, amidas de ácido carboxílico o haluros de ácido carboxílico. Según la fracción de los átomos de nitrógeno amidados en la cadena de polietilenimina, los polímeros amidados pueden reticularse posteriormente con los agentes reticuladores mencionados. Preferentemente, en este caso se amidan hasta el 30 % de las funciones amino con el fin de que aún estén disponibles suficientes átomos de nitrógeno primarios y/o secundarios.

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

Como otras polietileniminas adecuadas pueden mencionarse polietileniminas que contienen grupos hidroxilo y polietileniminas anfóteras (incorporación de grupos aniónicos) así como polietileniminas lipofílicas que por lo regular pueden obtenerse mediante incorporación de residuos de hidrocarburos de cadena larga a la cadena polimérica. Para el experto en la materia son conocidos los métodos para la producción de polietileniminas de este tipo, de modo que sobran más detalles sobre esto.

Las polietileniminas pueden emplearse como tales o en solución, principalmente en solución acuosa.

Componente E

En una forma preferida de realización las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención contienen además como componente E) al menos un material de carga fibroso diferente del componente A) hasta D), preferentemente materiales de carga fibrosos, principalmente fibras de vidrio.

El componente E) tiene preferentemente un diámetro de partícula promedio, ponderado en peso, de 0,01 hasta 100 μm , principalmente de 0,5 hasta 50 μm . El componente E) tiene además preferentemente una proporción de aspecto de 5 hasta 10.000, principalmente de 10 hasta 5000.

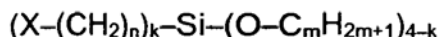
Las composiciones moldeables termoplásticas contienen en una forma particularmente preferida de realización de 15 hasta 98,8 % en peso del componente A), de 0,1 hasta 10 % en peso del componente B), de 0,1 hasta 10 % en peso del componente C), de 0 hasta 5 % en peso del componente D) y de 1 hasta 70 % en peso del componente E), en cuyo caso la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) hasta E) arroja como resultado 100 % en peso.

Como materiales de carga fibrosos o en forma de partículas E) pueden mencionarse los siguientes compuestos con un diámetro de partícula promedio ponderado en número de 0,1 hasta 50 μm : 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. Los compuestos mencionados se emplean preferentemente en cantidades de hasta 40 % en peso, principalmente de 1 hasta 15 % en peso.

Como materiales de carga fibrosos preferidos pueden mencionarse fibras de vidrio, fibras de carbono, nanofibras y nanotubos de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en cuyo caso particularmente se prefieren fibras de vidrio, principalmente fibras de vidrio en forma de E-vidrio. Estas pueden emplearse como mechas o como vidrio cortado en las formas usuales en el comercio. Los materiales de carga fibrosos mencionados E) pueden emplearse individualmente, pero las composiciones moldeables de acuerdo con la invención también pueden contener dos o más materiales de carga fibrosos E).

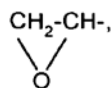
Los materiales de carga fibrosos pueden tratarse previamente en su superficie con un compuesto de silano para mejor compatibilidad con los termoplásticos.

Los compuestos adecuados de silano son aquellos de la fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X es NH_2^- ,



HO^- ,

n es un número entero de 2 hasta 10, preferible 3 hasta 4

m es un número entero de 1 hasta 5, preferible 1 hasta 2

k es un número entero de 1 hasta 3, preferible 1

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

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

Como componente E) se emplean preferentemente materiales de carga minerales, principalmente materiales de carga minerales fibrosos. Por materiales de carga minerales se entienden materiales de carga no amorfos, es decir esencialmente cristalinos que se obtienen principalmente a partir de materiales de partida naturales.

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

Como otros materiales de carga minerales pueden mencionarse caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta, así como filosilicatos lamelares o fibrosos que usualmente se emplean como materiales de carga, los cuales se emplean en cantidades de 0,1 hasta 10 % y en el caso de los filosilicatos opcionalmente en una o dos dimensiones espaciales pueden tener un diámetro de partícula en el rango por debajo de 500 nm, por ejemplo de 20 hasta 100 nm.

Para esto se prefiere emplear boemita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de los nanomateriales de carga lamelares con el aglutinante orgánico, los nanomateriales de carga lamelares se modifican orgánicamente de acuerdo con el estado de la técnica. La adición de los nanomateriales de carga lamelares o aciculares a los nanocompositos de acuerdo con la invención conduce a un incremento adicional de la consistencia mecánica.

Principalmente se usa talco el cual es un silicato de magnesio hidratado con la siguiente composición $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ o $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$. Estos, así llamados, filosilicatos de tres capas tienen una estructura cristalina triclinica, monoclinica o rómbica con hábito lamelar. Otros microelementos que pueden estar presentes son Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, en cuyo caso el grupo OH puede reemplazarse parcialmente por fluoruro.

De manera particularmente preferida se emplea talco cuyos tamaños de partículas sea en un 99,5 % < 20 µm. La distribución de tamaños de partícula se determina usualmente mediante análisis de sedimentación y es preferentemente de:

< 20 µm 99,5 % en peso

< 10 µm 99 % en peso

< 5 µm 85 % en peso

< 3 µm 60 % en peso

5 < 2 µm 43 % en peso.

Productos de este tipo pueden obtenerse comercialmente como Micro-Talc I.T. extra (empresa Omya).

Componente F

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener además como componente F) otros materiales aditivos.

10 Como componente F) las composiciones moldeables de la invención pueden contener de 0 hasta 70, principalmente hasta 50 % en peso de otros materiales aditivos y agentes de procesamiento que son diferentes de A) hasta E).

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

15 Se prefieren sales de Al, de metales alcalinos, alcalinotérreos o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 hasta 44 átomos de C, preferentemente con 14 hasta 44 átomos de C. Los iones metálicos son preferentemente de metal alcalinotérreo y Al, en cuyo caso se prefieren particularmente Ca o Mg. Sales metálicas preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al. También pueden emplearse mezclas de diferentes sales en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser cualquiera.

20 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o bi-básicos. Como ejemplos pueden mencionarse el ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y particularmente preferible el ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 hasta 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- hasta tetra-hídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefieren glicerina y pentaeritritol.

25 Las aminas alifáticas pueden ser mono- hasta tri-básicas. 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, monobenhenato de glicerina y tetrastearato de pentaeritritol.

30 También pueden emplearse mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, en cualquier proporción de mezcla.

Como otros componentes F) las composiciones moldeables de la invención pueden contener estabilizantes térmicos o antioxidantes o sus mezclas seleccionados de compuestos de cobre, fenoles estéricamente impedidos, aminas alifáticas estéricamente impedidas y/o aminas aromáticas.

35 Los compuestos de cobre están contenidos en las composiciones moldeables de acuerdo con la invención en un 0,05 hasta 3, preferentemente 0,1 hasta 1,5 y principalmente 0,1 hasta 1 % en peso, preferentemente como haluro de Cu-(I), 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 estabilizador de amina o de sus mezclas.

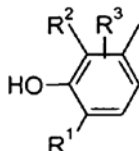
40 Como sales del cobre monovalente se consideran preferentemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Están contenidas en cantidades de 5 hasta 500 ppm de cobre, preferentemente 10 hasta 250 ppm, respecto de la poliamida.

45 Las propiedades ventajosas se obtienen principalmente si el cobre está presente en distribución molecular en la poliamida. Esto se logra si se adiciona a la composición moldeable 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 hasta 95 % en peso de poliamida y 21 hasta 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de cobre en la solución sólida homogénea 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 de yoduro de cobre (I) hacia yoduro de potasio se encuentra entre 1 y 11,5, preferentemente entre 1 y 5.

Poliámidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, principalmente poliamida 6 y poliamida 6.6.

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

- 5 Preferentemente se consideran, por ejemplo, compuestos de la fórmula



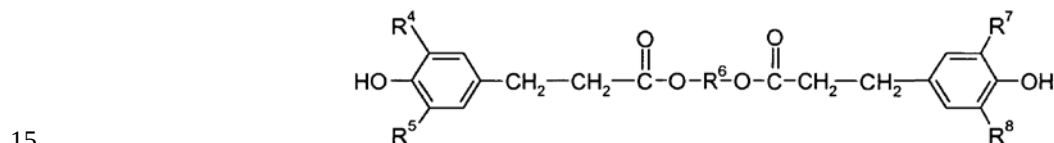
donde

- 10 R^1 y R^2 significan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, en cuyo caso los residuos R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y R^3 significa un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

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

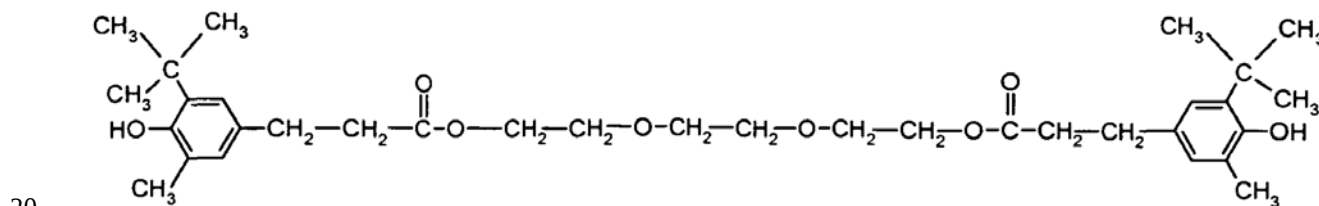
Otros grupos de fenoles estéricamente impedidos preferidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, principalmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Compuestos particularmente preferidos de esta clase son compuestos de la fórmula

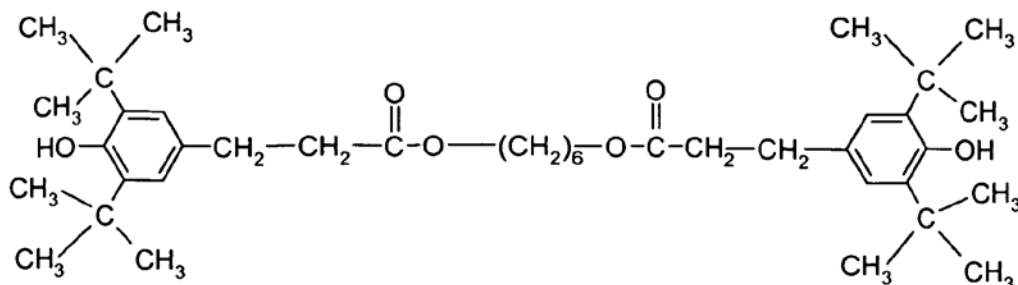


en cuyo caso R^4 , R^5 , R^7 y R^8 , independientemente entre sí, representan grupos alquilo de C_1 - C_8 que pueden estar sustituidos por su parte (al menos uno de los mismos es un grupo estéricamente exigente) y R^6 significa un residuo alifático bivalente con 1 hasta 10 átomos de C el cual también puede tener enlaces C-O en la cadena principal.

Compuestos preferidos que corresponden a esta fórmula son



(Irganox® 245 de la empresa Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 de la empresa Ciba-Geigy)

A manera de ejemplo pueden mencionarse todos los siguientes fenoles impedidos estéricamente:

- 25 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-fosfabiciclo-[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.

5 Como particularmente efectivos se ha mostrado, y por esto se han usado 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-diter.-butil-4-hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-ter.-butil-4-hidroxihidrocínamida (Irganox® 1098) y el previamente descrito Irganox® 245 de la empresa Ciba Geigy, el cual es particularmente bien adecuado.

10 Los antioxidantes fenólicos que pueden emplearse individualmente o como mezclas, están contenidos en una cantidad de 0,05 hasta 3 % en peso, preferentemente de 0,1 hasta 1,5 % en peso, principalmente de 0,1 hasta 1 % en peso, respecto del peso total de las composiciones moldeables A) hasta F).

En algunos casos los fenoles estéricamente impedidos se han mostrado como particularmente ventajosos con no más de un grupo estéricamente impedido en posición orto hacia el grupo hidroxilo fenólico; principalmente en la evaluación de la estabilidad del color al almacenamiento en luz difusa durante largos lapsos de tiempo.

15 Ejemplos de modificadores de impacto como componente F) son cauchos que pueden tener grupos funcionales. También pueden emplearse mezclas de dos o más cauchos modificadores de impacto distintos.

20 Los cauchos que incrementan la resistencia 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, grupos de ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano u oxazolino, preferible grupos de anhídrido de ácido carboxílico.

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

- 25 1. 40 hasta 99 % en peso de al menos una alfa-olefina con 2 hasta 8 átomos de C,
2. 0 hasta 50 % en peso de un dieno,
3. 0 hasta 45 % en peso de un éster alquílico de C₁-C₁₂ del ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de ésteres de este tipo,
30 4. 0 hasta 40 % en peso de un ácido mono- o di-carboxílicos de C₂-C₂₀ etilénicamente insaturado o un derivado funcional de tal ácido,
5. 0 hasta 40 % en peso de un monómero que contiene grupos epoxi, y
6. 0 hasta 5 % en peso de otros monómeros polimerizables por radicales libres,
en cuyo caso la suma de los componentes 3) hasta 5) es de al menos 1 hasta 45 % en peso, respecto de los componentes 1) hasta 6).

35 Como ejemplos de α-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.

40 Como monómeros de dieno adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, dienos conjugados con 4 hasta 8 átomos de C, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 hasta 25 átomos de C, como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos, como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno, así como alqueniilnorborneno, como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos, como 3-metiltriciclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno, o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitopentadieno.

45 El contenido de dieno es preferentemente de 0,5 hasta 50, principalmente de 2 hasta 20 y particularmente preferible de 3 hasta 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-etil-hexilo, octilo y decilo o los ésteres correspondientes del ácido metacrílico. De estos particularmente se prefieren acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo y 2-etilhexilo.

50 En lugar de los ésteres o adicionalmente a éstos, en los polímeros de olefinas también pueden estar contenidos monómeros funcionales ácidos y/o funcionales ácidos latentes de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

Ejemplos de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres terciarios de alquilo de estos ácidos, principalmente acrilato de ter.-butilo y ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos así como sus monoésteres.

- 5 Como monómeros funcionales ácidos latentes deben entenderse aquellos compuestos que en las condiciones de polimerización o en el caso de la incorporación de los polímeros de olefina a las composiciones moldeables forman grupos ácidos. Como ejemplos de estos pueden mencionarse anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 2 hasta 20 átomos de C, principalmente anhídrido de ácido maleico y ésteres terciarios de alquilo de C₁-C₁₂ de los ácidos previamente mencionados, principalmente acrilato de ter.-butilo y metacrilato de ter.-butilo.

Como otros monómeros se toman en consideración, por ejemplo, ésteres de vinilo y éteres de vinilo.

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

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

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

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

- 25 Como cauchos se consideran además copolímeros comerciales de etileno- α -olefina que contienen grupos capaces de reaccionar con poliamida. La preparación de los copolímeros de etileno - α -olefina fundamentales se efectúa mediante catálisis de metales de transición en la fase gaseosa o en solución. Como comonómeros se consideran las siguientes α -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, acetatos de vinilo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, acrilatos y metacrilatos de glicidilo, acrilatos de hidroxietilo, acrilamidas, acrilonitrilo, alilamina; dienos como, por ejemplo, butadieno, isopreno.

Particularmente se prefieren copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno-propileno,

- 30 en cuyo caso particularmente se prefieren composiciones de

- de 25 hasta 85 % en peso, preferentemente de 35 hasta 80 % en peso, de etileno,

- de 14,9 hasta 72 % en peso, preferentemente de 19,8 hasta 63 % en peso, de 1-octeno o 1-buteno o propileno o sus mezclas

- 35 - de 0,1 hasta 3 % en peso, preferentemente de 0,2 hasta 2 % en peso de un ácido mono- o di-carboxílico etilénicamente insaturado o de un derivado funcional de un ácido tal.

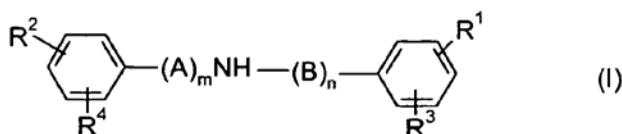
El peso molecular de estos copolímeros de etileno- α -olefina se encuentran en el rango de 10.000 hasta 500.000 g/mol, preferible de 15.000 hasta 400.000 g/mol (Mn, determinado por medio de GPC en 1,2,4-triclorobenceno con calibración de PS).

- 40 La fracción de etileno en los copolímeros de etileno- α -olefina se encuentra en el rango de 5 hasta 97, preferible de 10 hasta 95, principalmente de 15 hasta 93 % en peso.

En una forma particular de realización se emplean los copolímeros de etileno- α -olefina preparados mediante los llamados "single site catalysts". Más detalles pueden encontrarse en la US 5,272,236. En este caso, los copolímeros de etileno- α -olefina tienen una distribución de peso molecular estrecha para olefinas menor a 4, preferentemente menor a 3,5.

- 45 Como otros grupos de cauchos adecuados pueden mencionarse 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 usualmente se entiende 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 de un núcleo y de al menos una envoltura, en cuyo caso la estructura es el resultado de la secuencia de la adición de monómeros. Los componentes blandos se derivan en general de butadieno, isopreno, acrilatos alquílicos, metacrilatos alquílicos o siloxanos y opcionalmente otros comonómeros. Núcleos de siloxano adecuados pueden prepararse, por ejemplo, a partir de octametiltrasiloxano oligomérico cíclico o de tetraviniltetrametiltetrasiloxano. Estos pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con γ -
- 50

- mercaptopropilmetildimetoxisilano en una polimerización catiónica de apertura de anillo, preferentemente en presencia de ácidos sulfónicos para producir los núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos también pueden reticularse realizando la reacción de polimerización, por ejemplo, en presencia de silanos con grupos hidrolizables como halógeno o grupos alcoxi como tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o feniltrimetoxisilano. Como comonómeros adecuados pueden mencionarse aquí, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y monómeros reticulantes o activos para injerto con más de un enlace doble polimerizable, tal 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 aquí pueden listarse como comonómeros preferentemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metacrilato de metilo.
- 10 Cauchos injertados de núcleo – envoltura preferidos contienen un núcleo blando y una envoltura dura, o un núcleo duro y una primera envoltura blanda y al menos otra envoltura dura. La incorporación de grupos funcionales como grupos carbonilo, de ácido carboxílico, de anhídrido ácido, de amida ácida, de imida ácida, de éster de ácido carboxílico, de amino, de hidroxilo, de epoxi, de oxazolina, de uretano, de urea, de lactama o de halobencilo se efectúa aquí preferentemente adicionando monómeros adecuadamente funcionalizados durante la polimerización de la última envoltura. Monómeros funcionalizados adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido 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 es en general de 0,1 hasta 25 % en peso, preferentemente 0,25 hasta 15 % en peso, respecto del peso total del caucho injertado de núcleo – envoltura. La proporción entre componentes blandos y duros es en general de 1 : 9 hasta 9 : 1, preferible de 3 : 7 hasta 8 : 2.
- 15 20 Cauchos de este tipo son conocidos per se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 208 187. La incorporación de grupos oxazina para la funcionalización puede efectuarse, por ejemplo, según la EP-A-0 791 606.
- Otro grupo de modificadores de impacto adecuados son elastómeros de poliéster termoplásticos. Por elastómeros de poliéster termoplásticos se entienden en este caso copoli(éteres-ésteres) segmentados que contienen segmentos de cadena larga que se derivan por lo regular de poli-(alquilen)eterglicoles y segmentos de cadena corta que se derivan de dioles con bajo peso molecular y ácidos dicarboxílicos. Los productos de este tipo son conocidos per se y se describen en la literatura, por ejemplo en la US 3,651,014. En el comercio también pueden obtenerse productos correspondientes bajo las denominaciones Hytrel™ (Du Pont), Arnitel™ (Akzo) y Pelprene™ (Toyobo Co. Ltd.).
- 25 Por supuesto también es posible emplear mezclas de diferentes cauchos.
- Como otros componentes F), las composiciones moldeables termoplásticas de la invención pueden agentes de procesamiento usuales, tales como estabilizantes, retardantes de oxidación, otros agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y desmoldantes, colorantes como tinturas y pigmentos, agentes nucleantes, plastificantes, retardantes de llama, etc.
- Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos pueden mencionarse fosfitos y más 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.
- 35 Como estabilizantes UV que en general se usan en cantidades de hasta 2 % en peso, respecto de la composición moldeable pueden mencionarse diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.
- Como agentes colorantes pueden adicionarse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y negro de humo y/o grafito, además pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como tinturas tales como nigrosina y antraquinonas.
- 40 Como agentes nucleantes pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.
- Como agentes retardantes de llama pueden mencionarse fósforo rojo, agentes retardantes de llama fosforados y nitrogenados, así como sistemas retardantes de llama halogenados y sus sinergistas.
- 45 Estabilizantes preferidos son aminas secundarias aromáticas en cantidades de hasta 2, preferentemente de 0,5 hasta 1,5 y principalmente de 0,7 hasta 1 % en peso, según la fórmula general I:



donde

$m, n = 0 \text{ o } 1$,

- 50 A y B = átomo de C terciario, sustituido por alquilo de C₁-C₄ o fenilo,

R^1, R^2 = hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 en posición orto o para, el cual puede estar sustituido opcionalmente por 1 hasta 3 residuos de fenilo, halógeno, grupo de carboxilo o una sal de metal de transición de este grupo carboxilo, y

- 5 R^3, R^4 = Hidrógeno o un residuo metilo en posición orto o para, cuando m más n representa 1 o un grupo alquilo terciario de C_3-C_9 en posición orto o para, el cual puede estar sustituido opcionalmente por 1 a 3 residuos de fenilo cuando m más n representa 0 o 1.

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

- 10 Residuos preferidos R^1 o R^2 son para-t-butilo o n-butilo tetrametilsustituidos, en cuyo caso los grupos metilo pueden reemplazarse preferentemente por 1 hasta 3 grupos fenilo. Halógenos preferidos son cloro y bromo. Metales de transición son, por ejemplo, los que pueden formar sales de metal de transición con R^1 o R^2 = carboxilo.

Residuos preferidos R^3 o R^4 son, para m más n = 2, hidrógeno, así como para m más n = 0 o 1 son un residuo de t-butilo en posición orto o para, el cual puede sustituirse principalmente por 1 hasta 3 residuos de fenilo.

- 15 Ejemplos de aminas aromáticas secundarias F) son

4,4'-Bis(α, α' -terc.-octil)difenilamina

4,4'-Bis(α, α -dimetilbencil)difenilamina

4,4'-Bis(α -metilbenzhdрил)difenilamina

4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)4'-trifenilmetildifenilamina

- 20 4,4'-Bis(α, α -p-trimetilbencil)difenilamina

2,4,4'-Tris(α, α -dimetilbencil)difenilamina

2,2'-Dibromo,4,4'-hasta(α, α -dimetil bencil)difenilamina

4,4'-Bis(α, α -dimetilbencil)-2-carboxidifenilamini-níquel-4,4'-bis(α, α -dimetilbencil)-difenilamina

2-sec-Butil-4,4'-bis(α, α -dimetilbencil)difenilamina

- 25 4,4'-Bis(α, α -dimetilbencil)-2-(α -metilheptil)difenilamina

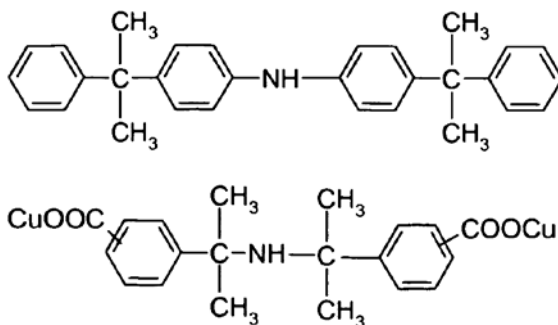
2-(α -Metilpentil)4,4'-ditritildifenilamina

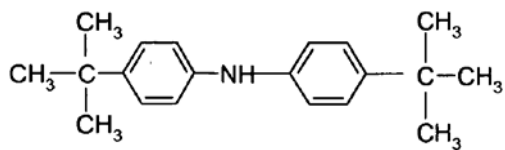
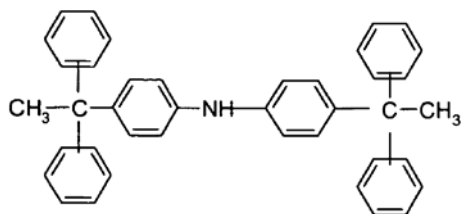
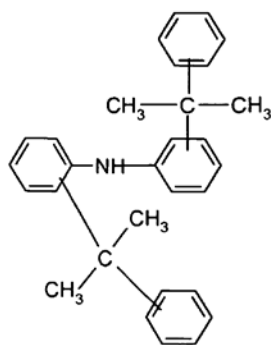
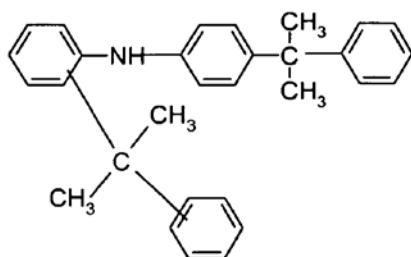
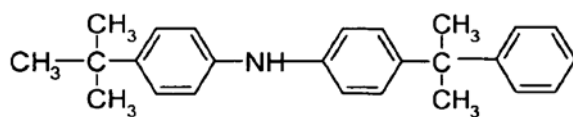
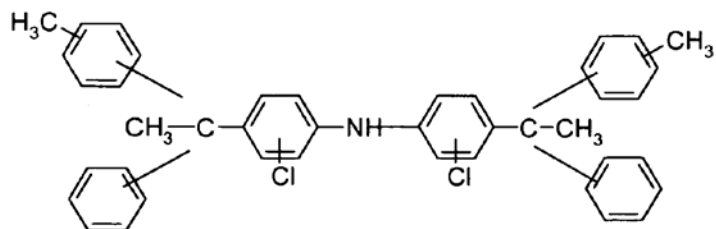
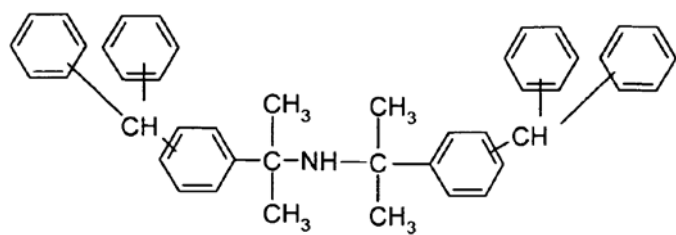
4- α, α -Dimetilbencil-4'-isopropoxidifenilamina

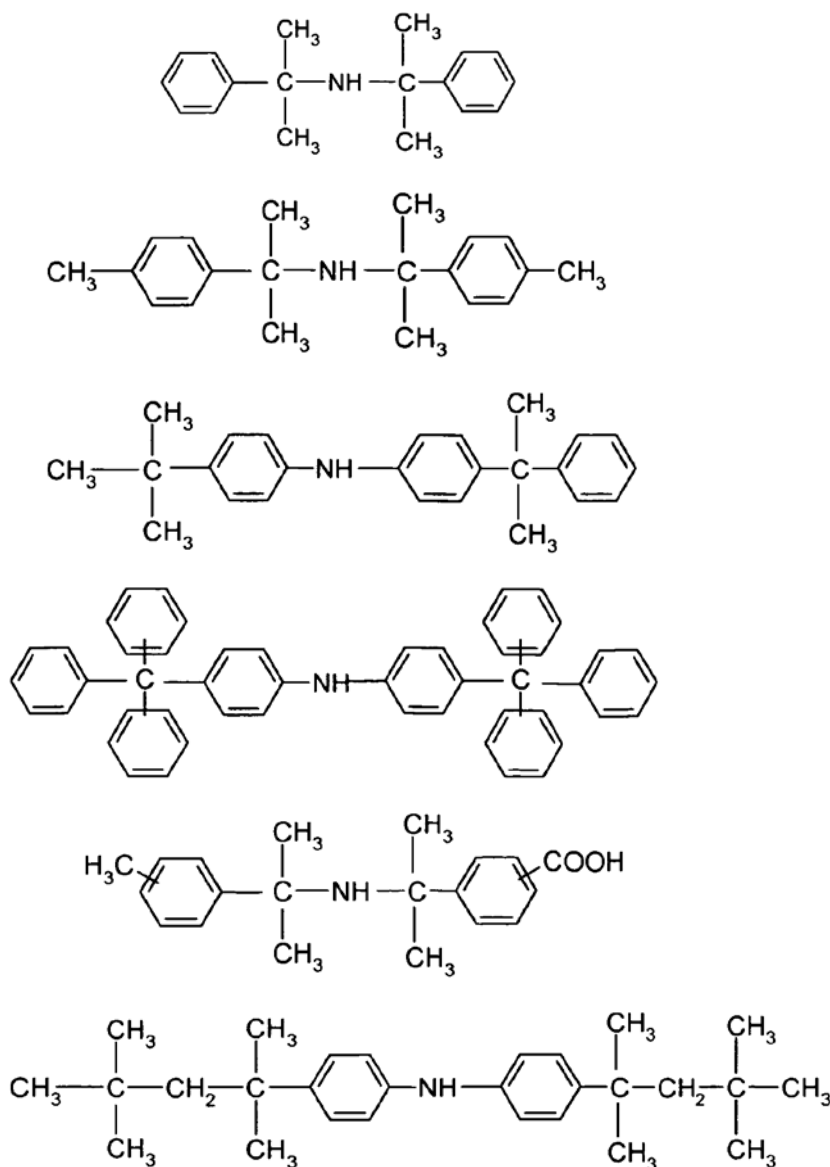
2-(α -Metilheptil)-4'-(α, α -dimetilbencil)difenilamina

2-(α -Metilpentil)-4'-tritildifenilamina

- 30 4,4'-Bis(ter-butil)difenilamina, así como:







5

10

La preparación se efectúa de acuerdo con el método descrito en la BE-A 67/05 00 120 y la CA-A 9 63 594. Aminas aromáticas secundarias preferidas son difenilamina y sus derivados, los cuales pueden obtenerse en el comercio como Naugard® (empresa Chemtura). Estas se prefieren en combinación con hasta 2000, preferentemente 100 hasta 2000, preferible 200 hasta 500 y principalmente 200 hasta 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 fosfórico o sus sales de metal alcalino en la proporción 3:1 hasta 1:3. Por derivados orgánicos de estos ácidos deben entenderse preferentemente derivados esteres de los ácidos arriba mencionados.

Composiciones moldeables

20

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos per se, mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezcla usuales, tales como extrusoras de tornillos, molinos Brabender o molinos Banbury y extrudiendo a continuación. Después de la extrusión el material extrudido se enfría y se tritura. También pueden mezclarse previamente los componentes luego adicionarse los demás materiales de partida de manera individual y/o también mezclados. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo regular en 230 hasta 320°C.

Según otro procedimiento preferido los componentes B) y C), así como opcionalmente D) hasta F), pueden mezclarse con un prepolímero, elaborarse y granularse. El material granulado obtenido se condensa en fase sólida a

continuación bajo gas inerte, de manera continua o discontinua, a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se distinguen por buenas propiedades mecánicas así como por la estabilidad térmica y una buena capacidad de procesarse / de fluir.

- 5 Las poliéter-aminas híper-ramificadas del componente B) arriba descritas pueden usarse en combinación con los óxidos y/u oxihidróxidos arriba descritos del componente C) de acuerdo con la invención para el mejoramiento de la capacidad de fluir y/o de la estabilidad térmica de las poliamidas.

Las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención son ellas mismas adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.

- 10 Son objeto de la invención, además, las fibras, láminas y cuerpos moldeados que pueden obtenerse de las composiciones moldeables termoplásticas de la invención.

Estas son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplo preferidos: artículos domésticos, componentes electrónicos, aparatos médicos, componentes de vehículos, carcasas de aparatos electr(ón)icos, carcasas de componentes electrónicos en vehículos, guardabarros, tablazón de puertas, puertas de maletero, spoiler, tubo colector, tanques de agua, carcasas de herramientas electrónicas.

- 15

Objeto de la invención es además la combinación de componentes presentes por separado A), B) y C) tal como se definió previamente, para aplicar conjuntamente.

Ejemplos

- 20 Se emplearon los siguientes componentes

Tabla 1: Componente A

Material de partida	Poliamida caracterizada por el número de viscosidad VN según ISO 307 antes de extrusión	Composición
A-1	PA-6 con VN = 140 ml/g	100 % en peso PA-6

Componente B

Preparación del componente B-1:

- 25 En un matraz de cuatro bocas equipado con mezclador, tubo de destilación, tubo de introducción de gases y termómetro interno, se cargaron 2000g de trietanolamina (TEA) así como 13,5 g de ácido hipofosforoso acuoso al 50% y la mezcla se calentó a 230°C. A aproximadamente 220°C empezó lentamente la formación del condensado. La mezcla de reacción se revolvió a 230°C durante el tiempo indicado en la tabla 1, en cuyo caso el material condensado producido durante la reacción se retiró por el puente de destilación por medio de una corriente de nitrógeno moderada en calidad de gas de arrastre. Hacia el fin del tiempo de reacción indicado se retiró el condensado residual a 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 redujo lentamente y por etapas a 100 mbar con el fin de retirar las fracciones volátiles que quedaban.

- 30

- 35 La mezcla de producto se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se analizó. Los poliéter-amina-polioles se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel con un refractómetro como detector. Como fase móvil se usó hexafluoroisopropanol (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 2: Componente B

Comp. No.	Amina	Duración de reacción (h)	Peso molecular GPC (g/mol) Mn Mw	Número OH (mg KOH/g)
B-1	TEA	4	4400/10600	490

Componente C:

Preparación del componente C-1

100 g TEOS se mezclaron con 500 g de etanol a 60°C por 30 minutos. A continuación se adicionó a gotas HCl (concentración de 2 mol/l en agua) hasta alcanzar un pH de 3, después se adicionaron 352 g de agua revolviendo uniformemente. La reacción se realizó a continuación a 60°C durante 3 horas. A continuación se elevó la temperatura a 80°C durante otras 3 horas. La dispersión obtenida con partículas de SiO₂ era transparente y presentaba un contenido de sólidos de 3,5 % en peso. A partir de esta solución se obtuvo SiO₂ en forma de polvo mediante secamiento. En una primera etapa se secó a 80°C y 50 mbar durante 8 horas. A continuación el polvo obtenido se secó en una estufa al vacío a 100°C por otras 12 horas.

10 Componente C-2: sol coloidal de SiO₂-Sol (Bindzil® CC/360 de la empresa Eka Chemicals)

Los componentes C-1 y C-2 usados presentaron las siguientes propiedades:

Tabla 3

Componente C)	Diámetro de partícula promedio d_{50}^3 [nm]	Ar adsorbido a 2670 Pa ¹ [cm ³ /g]	Ar adsorbido a 1330 Pa ¹ [cm ³ /g]	DFT superficie acumulativa específica de los microporos ² [m ² /g]	BET superficie específica [m ² /g]
C-1	4	125	106	245	530
C-2	8	n.d.	n.d.	n.d.	360
¹ A una temperatura de 87,4 K según DIN 66135-1					
² Método DFT de Olivier-Conklin					
³ Calculado a partir de la distribución de tamaños de partículas obtenida por dispersión dinámica de la luz					

Componente E

15 Como componente E-1 se emplearon fibras de vidrio con un diámetro promedio de 10 hasta 20 micrómetros y una longitud promedio de 200 hasta 250 micrómetros (Owens Corning Fiberglass OFC 1110).

Componente F

20 Como componente F se emplearon 0,7 % en peso de Ultrabatch® (estabilizante térmico que contiene CuI y KI), 1,7 % en peso de Colorbatch (polietileno con negro de humo) y 1,7 % en peso de estearato de calcio respecto de la cantidad total del componente A-1.

Las composiciones moldeables se prepararon como sigue:

Todas las muestras se prepararon mediante combinación en el material fundido en una extrusora de dos tornillos ZSK-25 a 280°C con un rendimiento de 10 kg/h.

25 En tal caso primero se produjo mediante combinación una mezcla maestra de 95 % en peso de componente A-1 y 5 % en peso de componente C-1 o C-2 en las condiciones mencionadas, en cuyo caso se efectuó la adición de componente A-1 en el modo *cold-feed* (alimentación en frío) y la adición de los componentes C-1 o C-2 en el modo *hot-feed* (alimentación en caliente).

30 A continuación la mezcla maestra obtenida de esta manera se introduce junto con más componente A-1 así como componente F en modo *cold feed* de la combinación en las condiciones mencionadas. Durante la combinación se adicionó además componente B-1 en modo *hot feed* y a continuación componente E-1 en modo *hot feed*. El tiempo de mezcla fue de 2 minutos. Se obtuvo un material granulado que fue secado. El contenido de agua del material granulado fue de menos de 0,1 % en peso.

Los cuerpos de ensayo usados para determinar las propiedades se obtuvieron mediante moldeamiento por inyección (temperatura de inyección 280°C, temperatura de fusión 80°C).

35 El MVR se determinó de acuerdo con ISO 1133, a 270°C/5kg de carga. La resistencia al impacto Charpy se determinó grabado según ISO 179-2/1 eA a 23°C; no grabado a -30°C según ISO 179-2/1 eU. Las propiedades de resistencia a la tensión se determinaron según ISO 527-2. La longitud de espiral se determinó con espiral de flujo 1,5

mm a 280°C. El número de viscosidad de las poliamidas se midió según DIN 53 727 en soluciones al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico de 96 % en peso.

Los resultados de las mediciones y las formulaciones de las composiciones moldeables se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	A-1 % en peso	B-1 % en peso	C-1 % en peso	C-2 % en peso	E-1 % en peso	Número de viscosidad VN [ml/g]	Rata flujo volumen fundido MVR [g/ 10min]	Longitud de espiral [cm]	Resistencia al impacto Charpy [kJ/m ²]	Módulo de tensión [MPa]	Resistencia a la fractura [MPa]
V1	70	-	-	-	30	135	45	26,8	87,9	9778	175
V2	69,5	-	0,5	-	30	140	43	27,5	92,4	9599	173
V3	69,5	-	-	0,5	30	135	50	27,5	88	9985	177
V4	69	1	-	-	30	125	58	31,4	75	9853	165
V5 ¹	68	2	-	-	30	142	44	27	91	9392	170
6	68,5	1	0,5	-	30	148	56	32	88	9538	173
7	67,5	2	0,5	-	30	143	79	35,3	85	9388	173
8	68,5	1	-	0,5	30	137	69	40	87	9551	177
¹ Puesto que el componente B es reactivo frente al componente A, las propiedades de los ejemplos V4 y V5 no son directamente comparables.											

REIVINDICACIONES

1. Composiciones moldeables termoplásticas, que contienen l los siguientes componentes:
 - A) al menos una poliamida termoplástica,
 - B) al menos una poliéter-amina híper-ramificada,
 - 5 C) al menos un óxido amorfo y/u oxihidróxido de al menos un metal o semimetal con un diámetro promedio ponderado en número de las partículas primarias de 0,5 a 20 nm.
2. Composiciones moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, donde los componentes B) y C) están contenidos en una proporción de peso B/C de 0,5 a 8, preferentemente de 1 hasta 4.
- 10 3. Composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contienen de 50 hasta 99,9 % en peso del componente A), de 0,05 hasta 30 % en peso del componente B) y de 0,05 hasta 20 % en peso del componente C), en cuyo caso la suma del porcentaje en peso de los componentes A) hasta C) da el 100 % en peso respecto de la totalidad de los componentes A), B) y C).
4. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 3, que además contienen como componente D) al menos una polietilenimina.
- 15 5. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 4, que además contienen como componente E) al menos un material de carga fibroso, preferentemente fibras de vidrio.
6. Composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 5, que contienen de 15 hasta 98,8 % en peso del componente A), de 0,1 hasta 10 % en peso del componente B), de 0,1 hasta 10 % en peso del componente C), de 0 hasta 5 % en peso del componente
- 20 D) y de 1 hasta 70 % en peso del componente E), en cuyo caso la suma del porcentaje en peso de los componentes A) hasta E) dan el 100 % en peso respecto de la totalidad de los componentes A) hasta E).
7. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 6, que además contienen como componente (F) otros aditivos.
- 25 8. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 7, en cuyo caso el componente C) puede obtenerse mediante un método de sol-gel.
9. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 8, que contienen como componente C) un óxido amorfo y/u oxihidróxido de silicio con un diámetro promedio ponderado en número de las partículas primarias de 0,5 hasta 20 nm.
- 30 10. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 9, donde el componente C) tiene un diámetro promedio ponderado en número de las partículas primarias de 1 hasta 15 nm, preferentemente de 1 hasta 10 nm.
11. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 10, donde el componente B) un número OH de acuerdo con DIN 53240 de 100 hasta 900 mg KOH/g.
- 35 12. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 11, donde el componente B) tiene en promedio al menos 3 grupos funcionales hidroxilo por molécula.
13. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 hasta 12, donde el componente B) puede obtenerse mediante reacción de al menos una trianolamina.
14. Uso de poliéter-aminas híper-ramificadas B) tal como se define en las reivindicaciones 1 y 11 hasta 13 en combinación con óxidos amorfos y/u oxihidróxidos C) tal como se define en las reivindicaciones 1 y 8 hasta 10 para el mejoramiento de la capacidad de flujo y/o estabilidad térmica de poliamidas.
- 40 15. Uso de composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 13 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.
16. Fibras, láminas y cuerpos moldeados que pueden obtenerse de las composiciones moldeables termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 13.
- 45 17. Combinación de los componentes A), B) y C) presentes por separado tal como se definen en las reivindicaciones 1 y 8 hasta 13 para la aplicación conjunta.