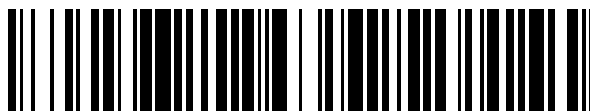


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 674**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/16** (2006.01)

**C08K 5/098** (2006.01)

**C08K 5/20** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09748309 .3**

96 Fecha de presentación: **29.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2356174**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2011**

54 Título: **Poliamidas estabilizadas**

30 Prioridad:

**11.11.2008 EP 08168798**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**12.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**12.12.2012**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DESBOIS, PHILIPPE;  
KLATT, MARTIN y  
JAIN, SACHIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 392 674 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Poliamidas estabilizadas

La invención se refiere a composiciones moldeables termoplásticas que contienen

- 5 A) 10 a 98,7 % en peso de al menos una poliamida termoplástica con un número de viscosidad (NV) según ISO 307 de al menos 150 ml/g,
- B) 1 ppm hasta 0,95 % en peso de al menos un homo- o co-polímero de polietilenimina,
- C) 0,05 a 3 % en peso de un lubricante,
- D) 0,05 a 3 % en peso de un estabilizador que contiene cobre
- E) 1 a 50 % en peso de un material de carga en forma de fibras o de partículas o de sus mezclas,
- 10 F) 0,05 a 5 % en peso de una nigrosina.
- G) 0 a 30 % en peso de otros aditivos,

en cuyo caso la suma de los componentes A) a G) da como resultado 100 % .

- 15 Además, la invención se refiere al uso de las composiciones moldeables termoplásticas para producir fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo, así como a los cuerpos moldeados que pueden obtenerse en este caso, principalmente tubos aspirantes o de admisión (colectores de admisión) para el sector automotriz.

- 20 Las poliamidas termoplásticas como PA6 y PA66 se emplean con frecuencia en forma de composiciones para moldear reforzadas con fibras de vidrio como materiales de construcción para los componentes que están expuestos a temperaturas elevadas durante su vida útil, en cuyo caso se producen daños por oxidación térmica. Si bien puede retrasarse la aparición del daño por oxidación térmica adicionando estabilizantes térmicos conocidos, ésta no se impide de manera permanente, lo cual se manifiesta, por ejemplo, en una disminución de los parámetros mecánicos. El mejoramiento de la estabilidad al envejecimiento térmico (EET) de las poliamidas es sumamente deseable puesto que por medio del mismo pueden lograrse vidas útiles más largas para componentes que tienen carga térmica o puede disminuirse su riesgo de fallar. De modo alternativo una EET mejorada también puede hacer posible el empleo de los componentes a altas temperaturas.

- 25 Del Kunststoff Handbuch (Manual de plásticos) 3. Technische Thermoplaste (Termoplásticos Industriales), 4. Polyamide (Poliamidas), 1998, Editorial Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, editores L. Bottenbruch, R. Binsack, se conoce el uso de los diferentes estabilizadores térmicos en poliamidas.

- 30 El empleo de las polietileniminas hiper-ramificadas en polímeros termoplásticos es conocido, por ejemplo, de DE-A 10030553. Allí se indican ejemplos solo para composiciones moldeables de polioximetileno, no reforzadas, en cuyo caso se mejora la estabilidad al combustible diesel.

De la EP-A 1065236 son conocidas poliamidas no reforzadas en las que se emplean polietileniminas y oligo(ácidos carboxílicos) durante la polimerización. Las composiciones moldeables descritas tienen una estabilidad a los solventes mejorada, aunque la EET es susceptible de mejoramiento.

- 35 De la DE 102005005847 se conocen poliamidas estabilizadas que contienen polietileniminas y estabilizadores. Sin embargo, la solidez de costura de unión es susceptible de mejoramiento.

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar composiciones moldeables de poliamida estabilizadas, las cuales tienen una estabilidad térmica elevada y una mejor solidez de costura de unión. Las propiedades de procesamiento también deben mejorarse.

- 40 Por consiguiente se encontraron las composiciones moldeables definidas al inicio. Las modalidades pueden inferirse de las reivindicaciones dependientes.

Como componente A) las composiciones moldeables de la invención contienen 10 a 98,7, preferentemente 20 a 89,6 y principalmente 30 a 85 % en peso de al menos una poliamida.

Las poliamidas de las composiciones moldeables de la invención tienen un número de viscosidad de al menos 150, preferible de al menos 180, preferentemente 190 a 350 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307.

5 Las resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (valor promedio en peso) de al menos 5.000, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos patentes estadounidenses 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 y 3 393 210, son preferidas.

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

10 Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, principalmente 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Como ácidos pueden mencionarse aquí solamente ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecadióico y ácido tereftálico y/o isoftálico.

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

Poliamidas preferidas son polihexametileno adipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama así como copoliamidas 6/66, principalmente con un contenido de 5 a 95 % en peso de unidades de caprolactama.

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

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

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

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

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

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

Polímeros AB:

PA 4 Pirrolidona

35 PA 6 ε-Caprolactama

PA 7 Etanolactama

PA 8 Caprilactama

PA 9 ácido 9-aminopelargónico

PA 11 ácido 11-aminoundecanoico

40 PA 12 Laurinlactama

Polímeros AA/BB

- PA 46 Tetrametilendiamina, ácido adípico
- PA 66 Hexametilendiamina, ácido adípico
- PA 69 Hexametilendiamina, ácido azelaico
- PA 610 Hexametilendiamina, ácido sebácico
- 5 PA 612 Hexametilendiamina, ácido decandicarboxílico
- PA 613 Hexametilendiamina, ácido undecandicarboxílico
- PA 1212 1,12-Dodecandiamina, ácido decandicarboxílico
- PA 1313 1,13-Diaminotridecano, ácido undecandicarboxílico
- PA 6T Hexametilendiamina, ácido tereftálico
- 10 PA MXD6 m-xililendiamina, ácido adípico
- Polímeros AA/BB
- PA 6I Hexametilendiamina, ácido isoftálico
- PA 6-3-T Trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 6/6T (véase PA 6 y PA 6T)
- 15 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 61/6T (véase PA 61 y PA 6T)
- PA PACM 12 Diaminodieciclohexilmetano, laurilactama
- 20 PA 6I/6T/PACM como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
- PA 12/MACMI laurilactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
- PA 12/MACMT Laurilactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
- PA PDA-T Fenilendiamina, ácido tereftálico

25 Las composiciones moldeables termoplásticas contienen como componente B) según la invención 1 ppm a 0,95 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de polietilenimina. La fracción de B) es preferiblemente de 0,01 a 0,8 % en peso y principalmente de 0,1 a 0,6 % en peso respecto de A) hasta G), en cuyo caso se prefieren polietileniminas ramificadas.

30 Por polietileniminas en el sentido de la presente deben entenderse tanto homo- como copolímeros que pueden obtenerse, por ejemplo, de acuerdo con el método descrito en Ullmann Electronic Release bajo la palabra clave "Aziridinas" o pueden obtenerse según WO-A 94/12560.

35 Los homopolímeros pueden obtenerse en general mediante polimerización de etilenimina (aziridina) en solución acuosa u orgánica en presencia de compuestos que disocian ácido, ácidos o ácidos de Lewis. Homopolímeros de este tipo son polímeros ramificados que contienen por lo regular grupos amino primarios, secundarios y terciarios en proporción de cerca de 30 % a 40 % a 30 %. La distribución de los grupos amino puede determinarse en general por medio de espectroscopía de <sup>13</sup>CNMR. Esta es preferentemente de 1/0,7-1,4/0,3-1,1 hasta 1/0,8-1,3/0,5-0,9.

- 5 Como comonómeros se emplean preferentemente compuestos que tienen al menos dos funciones amino. Como comonómeros adecuados pueden mencionarse, por ejemplo, alquilendiaminas con 2 a 10 átomos de C en el residuo alquilo, en cuyo caso se prefieren etilendiamina y propilendiamina. Además, los comonómeros adecuados son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, dipropilenti-  
5 triamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropiletilendiamina y bisaminopropiletilendiamina.
- Poli-  
10 etileniminas usualmente tienen un peso molecular promedio (promedio en peso) de 100 a 3.000.000, preferentemente de 500 a 2.000.000 (determinado mediante dispersión de luz). El Mw preferido es de 700 a 1.500.000, principalmente de 1.000 a 500.000.
- Además, son adecuadas las polietileniminas reticuladas que pueden obtenerse mediante reacción de  
10 polietileniminas con 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 epiclo-  
15 rhidrina o éter de bisclorhidrina de polialquilenglicoles con 2 a 100 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno así como los compuestos listados en los DE-A 19 93 17 20 y US 4 144 123. Se conocen métodos para la preparación de polietileniminas reticuladas de los documentos arriba mencionados y de EP-A 895  
521 y EP-A 25 515.
- También son adecuadas las polietileniminas injertadas en cuyo caso pueden emplearse como agentes de injerto  
20 todos los compuestos que pueden reaccionar con los grupos amino o imino de las polietileniminas. Los agentes de injerto y métodos adecuados para la preparación de polietileniminas injertadas pueden inferirse, por ejemplo, de la EP-A 675 914.
- Poli-  
25 etileniminas igualmente adecuadas en el contexto de la invención son los polímeros amidados que usualmente pueden obtenerse mediante la reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, cuyos ésteres o anhídridos, carboxamidas o haluros de carbonilo. Según el contenido de átomos de nitrógeno en la cadena de polietilenimina los polímeros amidados pueden reticularse posteriormente con los agentes de reticulación mencionados. En este caso se amidan preferentemente hasta el 30 % de las funciones amino de modo que se encuentren disponibles  
suficientes átomos de nitrógeno primarios y secundarios para una subsiguiente reacción de reticulación.
- Además, son adecuadas polietileniminas alcoxiladas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de  
polietilenimina con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los polímeros alcoxilados de este tipo también pueden reticularse después.
- Como otras polietileniminas adecuadas de la invención pueden mencionarse polietileniminas que contienen grupos  
30 hidroxilo y polietileniminas anfóteras (incorporación de grupos aniónicos) así como polietileniminas lipófilas que por lo regular se obtienen incorporando residuos de hidrocarburos de cadena larga a la estructura. Para el experto en la materia son conocidos los métodos para preparar polietileniminas de este tipo de modo que sobran los detalles adicionales.
- Como componente C) las composiciones moldeables de la invención contienen 0,05 a 3, preferentemente 0,1 a 1,5 y  
35 principalmente 0,1 a 1 % en peso de un lubricante.
- Se prefieren sales de Al, de metal alcalino, alcalino térreo o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferentemente con 12 a 44 átomos de C.
- Los iones metálicos son preferentemente de metales alcalino térreos y Al, en cuyo caso particularmente se prefieren  
Ca o Mg.
- 40 Las sales de metal preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.
- También pueden emplearse mezclas de sales diferentes, en cuyo caso la proporción de mezcla puede ser  
cualquiera.
- Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dibásicos. Como ejemplos pueden mencionarse ácido pelargónico,  
45 ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecandioico, ácido behénico y particularmente preferible ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).
- Los alcoholes alifáticos pueden ser mono- a tetrahídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol  
estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en cuyo caso se prefiere glicerina y pentaeritritol.
- Las aminas alifáticas pueden ser mono- o trifuncionales. Ejemplos de éstas son estearilamina, etilendiamina,  
50 propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminoheptil)amina, en cuyo caso particularmente se prefieren etilendiamina y hexametilendiamina. De manera correspondiente, ésteres o amidas preferidas son diestearato de

glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

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

- 5 Como componente D) las composiciones moldeables de la invención contienen 0,05 a 3, preferentemente 0,1 a 1,5 y principalmente 0,1 a 1% en peso de un estabilizante de Cu, preferentemente de un haluro de Cu(I), principalmente en mezcla con un haluro de metal alcalino, preferentemente KI, principalmente en proporción 1 : 4.

10 Como sales del cobre monovalente se toman en consideración preferentemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Se encuentran contenidos en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferentemente de 10 a 250 ppm, respecto de poliamida.

15 Las propiedades ventajosas se obtienen principalmente si el cobre está presente en distribución molecular en la poliamida. Esto se logra si a la composición moldeable se adiciona un concentrado que contiene poliamida, una sal de cobre monovalente y un haluro de metal alcalino en forma de una solución sólida, homogénea. Un concentrado típico se compone, por ejemplo, de 79 a 95 % en peso de poliamida y 21 a 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de 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) a yoduro de potasio se encuentra entre 1 y 11,5, preferentemente entre 1 y 5.

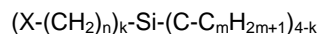
20 Poliamidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, principalmente poliamida 6 y poliamida 6.6.

Como materiales de carga fibrosos o en forma de partículas E) pueden mencionarse fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo, mica, sulfato de bario y feldespato, los cuales se emplean en cantidades de 1 a 50 % en peso, principalmente de 1 a 40, preferentemente 10 a 90 % en peso.

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

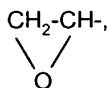
Los materiales de carga fibrosos pueden tratarse previamente en su superficie con un compuesto silano para la mejor compatibilidad con el termoplástico.

- 30 Los compuestos de silano adecuados son aquellos de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

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



- 35 HO-,

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

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

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

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

Los compuestos silano se emplean en términos generales en cantidades de 0,01 a 2, preferentemente de 0,025 a 1,0 y principalmente de 0,05 a 0,5 % en peso (respecto de E)) para el recubrimiento de la superficie.

También son adecuados los materiales de carga minerales aciculares.

5 Por materiales de carga minerales aciculares en el contexto de la invención se entiende un material de carga mineral con carácter acicular fuertemente pronunciado. Como ejemplo puede mencionarse la wolastonita acicular. El mineral presenta preferentemente una proporción L/D (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferible de 8 : 1 a 11 : 1. El material de carga mineral puede tratarse previamente de manera opcional con los compuestos silano mencionados antes; sin embargo, el tratamiento previo no se requiere de modo obligatorio.

10 Como otros materiales de carga pueden mencionarse caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y creta, así como adicionalmente nanomateriales de carga aciculares o con forma de escamas, preferible en cantidades entre 0,1 y 10 % . para este propósito se prefiere usar bohemita, bentonita, montmorilonita, vermiculita, hectorita y laponita. Con el fin de obtener una buena compatibilidad de los nanomateriales con forma de escamas con el aglutinante orgánico, los nanomateriales de carga con forma de escamas se modifican orgánicamente de acuerdo con el estado de la técnica. La adición de los nanomateriales de carga aciculares o con forma de escamas conduce a un incremento adicional de la estabilidad mecánica.

15 Como componente F), las composiciones moldeables de la invención contienen 0,05 a 5, preferentemente 0,1 a 2 y principalmente 0,25 a 1 % en peso de una nigrosina.

20 Por nigrosinas se entiende en general un grupo de colorantes de fenazina (colorantes de azina) negros o grises que están relacionados con las indulinas, en diversas modalidades (hidrosolubles, liposolubles, solubles en gasolina), los cuales se emplean en el tinturado y la impresión de lana, en el tinturado de negro de seda, para tinturar cuero, en las cremas para lustrar calzado, en barnices, en plásticos, en esmaltes al horno, tintas y similares, así como colorantes de microscopía.

Las nigrosinas se obtienen industrialmente calentando nitrobenzeno, anilina y clorhidrato de anilina con hierro metálico y  $FeCl_3$  (el nombre viene del latín niger = negro).

El componente F) puede emplearse como base libre o también como sal (clorhidrato, por ejemplo).

25 Más detalles sobre las nigrosinas pueden encontrarse, por ejemplo, en la enciclopedia electrónica Lexikon Römpp Online, versión 2.8, editorial Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, palabra clave "Nigrosina".

Como componente G), las composiciones moldeables de la invención pueden contener 0 a 30, principalmente hasta 20 % en peso de otros materiales adicionales y agentes de procesamiento.

Otros aditivos G) usuales son polímeros elásticos de caucho (muchas veces denominados también modificadores de impacto, elastómeros o cauchos), en cantidades de, por ejemplo, hasta 25, preferentemente hasta 20 % en peso.

30 De modo muy general son copolímeros que se componen preferiblemente de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y acrilatos y metacrilatos con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

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

A continuación se presentan algunos tipos preferidos de tales elastómeros.

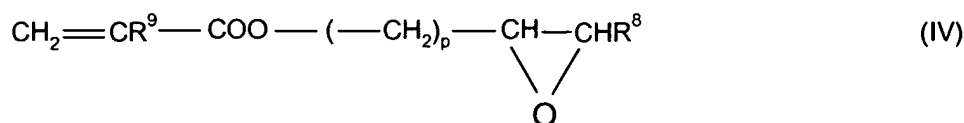
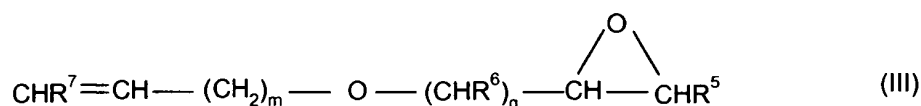
Los tipos preferidos de tales elastómeros son los llamados cauchos de etileno-propileno (EPM) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

40 Los cauchos EPM no tienen en términos generales prácticamente enlaces dobles, mientras que los cauchos EPDM pueden tener 1 a 20 enlaces dobles / 100 átomos de C.

45 Como monómeros de dieno para cauchos EPDM pueden mencionarse, por ejemplo, dienos conjugados como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno así como alqueni-norbornenos como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metiltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos EPDM es preferentemente de 0,5 a 50, principalmente de 1 a 8 % en peso, respecto del peso total de caucho.

Los cauchos EPM o EPDM también pueden injertarse preferentemente con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. Aquí pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

5 Otro grupo de cauchos preferidos son copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente los cauchos pueden contener además ácidos dicarboxílicos como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos monómeros que contienen derivados de ácido dicarboxílico o grupos epoxi se incorporan al caucho preferentemente adicionando monómeros que contienen ácido dicarboxílico o grupos epoxi de las fórmulas generales I o II o III o IV a la mezcla de monómeros



15 En cuyo caso R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

20 Preferentemente, los residuos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> significan hidrógeno, en cuyo caso m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, éter de alilo-glicidilo y éter vinilo-glicidilo.

25 Compuestos preferidos de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico que contienen grupos epoxi, como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, como acrilato de t-butilo. Estos últimos no tienen grupos carboxilo libres, pero coinciden en su comportamiento con los ácidos libres y por lo tanto se denomina como monómeros con grupos carboxilo latentes.

Los copolímeros se componen ventajosamente de 50 a 98 % en peso de etileno, 0,1 a 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen ácido metacrílico y/o grupos de anhídridos ácidos y la cantidad residual de ésteres de ácido (met)acrílico.

Particularmente se prefieren copolímeros de

30 50 a 98, principalmente 55 a 95 % en peso de etileno,

0,1 a 40, principalmente 0,3 a 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico, y

1 a 45, principalmente 5 a 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Otros ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico preferidos son los ésteres de metilo, etilo, propilo e i- y t-butilo.

35 Además, también pueden emplearse ésteres de vinilo y éteres de vinilo como comonómeros.



Los copolímeros de etileno descritos previamente pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos per se, preferentemente mediante copolimerización aleatoria a alta presión elevada temperatura. En términos generales se conocen métodos correspondientes.

5 También son elastómeros preferidos los polímeros en emulsión, cuya preparación se describe, por ejemplo, por Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que pueden usarse son conocidos per se.

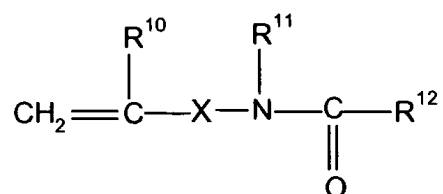
Fundamentalmente pueden emplearse elastómeros estructurados de modo homogéneo o sino también aquellos con una estructura de cáscara. La estructura tipo cáscara se determina por la secuencia de adición de los monómeros individuales, la morfología de los polímeros también se ve afectada por esta secuencia de adición.

10 En este caso, como monómeros para la preparación de la parte de caucho de los elastómeros, pueden mencionarse, solo de manera representativa, acrilatos como, por ejemplo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilatos correspondientes, butadieno e isopreno, así como sus mezclas. Estos monómeros pueden copolimerizarse con otros monómeros como, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, éteres de vinilo y otros acrilatos o metacrilatos como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

15 La fase blanda o de caucho (con una Temperatura de transición vítrea por debajo de  $r$  0°C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una cáscara media (en los elastómeros con estructura de más de dos cáscaras); en los elastómeros con varias cáscaras también pueden haber varias cáscaras de una fase de caucho.

20 Si en la estructura del elastómero, además de la fase de caucho también participan uno o varios compuestos rígidos (con temperaturas de transición vítrea de más de 20°C), entonces en términos generales éstos se producen mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, acrilatos y metacrilatos como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además, en este caso también pueden emplearse fracciones pequeñas de otros comonómeros.

25 En algunos casos ha resultado ventajoso emplear polímeros en emulsión que tienen grupos reactivos en la superficie. Grupos de este tipo son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida, así como grupos funcionales que pueden introducirse usando conjuntamente monómeros de la fórmula general



En cuyo caso los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

$\text{R}^{10}$  es hidrógeno o un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ,

30  $\text{R}^{11}$  es hidrógeno, un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  o un grupo arilo, principalmente fenilo,

$\text{R}^{12}$  es hidrógeno, un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , un grupo arilo de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  o  $-\text{OR}^{13}$

$\text{R}^{13}$  es un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  o arilo de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ , que pueden estar sustituidos opcionalmente con grupos que contienen O o N,

X es un enlace químico, un grupo alquilenos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  o arileno de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  o



Y es O-Z o NH-Z y

Z es un grupo alquilenos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  o arileno de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ .

Los monómeros de injerto descritos en la EP-A 208 187 también son adecuados para introducir grupos reactivos en la superficie.

5 Como otros ejemplos pueden mencionarse además acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)etilo.

Además, las partículas de la fase caucho también pueden reticularse. Monómeros que actúan de reticuladores son, por ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo así como los compuestos descritos en la EP-A 50 265.

10 Además también pueden usarse los llamados monómeros enlazantes de injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más enlaces dobles capaces de polimerizarse, los cuales reaccionan a diferentes velocidades durante la polimerización. Preferentemente se usan tales compuestos en los que al menos un grupo reactivo se polimeriza aproximadamente a la misma velocidad que los demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo o los otros grupos reactivos se polimeriza(n) ostensiblemente más lento. Las diferentes velocidades de polimerización producen una fracción determinada de enlaces dobles insaturados en el caucho. A continuación se injerta otra fase sobre un caucho de este tipo de modo que los enlaces dobles presentes en el caucho reacciona al menos parcialmente con los monómeros de injerto para formar enlaces químicos; es decir, la fase injertada se conecta con la base de injerto al menos parcialmente mediante enlaces químicos.

20 Ejemplos de tales monómeros enlazantes de injerto son monómeros que contienen grupos alilo, principalmente ésteres de alilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los correspondientes compuestos monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Además, hay una gran cantidad de otros monómeros enlazantes de injerto adecuados; para más detalles remítase aquí, por ejemplo, a la US-PS 4 148 846.

En términos generales la fracción de estos monómeros enlazantes de injerto en el polímero modificador de impacto es de hasta 5 % en peso, preferentemente no más de 3 % en peso, respecto del polímero modificador de impacto.

25 A continuación se listan polímeros de emulsión preferidos. Primero deben mencionarse los polímeros de injerto con un núcleo y con al menos una cáscara interna los cuales tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	Buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	Como I pero usando conjuntamente agentes de reticulación	Como I
III	Como I o II	Acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	Como I o II	Como I o III pero usando conjuntamente monómeros con grupos reactivos como los aquí descritos
V	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	La primera envoltura de monómero como los de los puntos I y II descritos para el núcleo; segunda envoltura como en los puntos I o IV para la envoltura

30 En lugar de los polímeros de injerto con una estructura de varias cáscaras también pueden emplearse elastómeros homogéneos, es decir de una cáscara, hechos de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. Estos productos también pueden prepararse mediante el uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

35 Ejemplos de polímeros en emulsión preferidos son copolímero de acrilato de n-butilo / ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo / acrilato de glicidilo o de acrilato de n-butilo / metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interno de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envoltura externa hecha de los copolímeros mencionados antes y copolímeros de etileno con comonómeros, los cuales proporcionan grupos reactivos.

Los elastómeros descritos también pueden prepararse según otros métodos usuales, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

40 También se prefieren cauchos de silicona tal como se describen en la DE-A 37 25 576, la EP-A 235 690, la DE-A 38 00 603 y la EP-A 319 290.

Obviamente también pueden emplearse mezclas de los tipos de caucho listados previamente.

5 Como componente G), las composiciones moldeables termoplásticas de la invención contienen adyuvantes de procesamiento usuales, tales como estabilizantes, retardantes de oxidación, agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y desmoldantes, colorantes como tintes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, agentes ignífugos, etc.

Como ejemplos de retardantes de oxidación y estabilizantes de oxidación se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos y aminas (por ejemplo TAD), hidroquinonas, aminas aromáticas secundarias como difenilaminas, diversos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1 % en peso, respecto del peso de composiciones moldeables termoplásticas.

10 Como estabilizantes de UV que se usan en términos generales en cantidades de hasta 2 % en peso, respecto de la composición moldeable, pueden mencionarse diferentes resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

15 Como colorantes pueden adicionarse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarina, óxido de hierro y negro de humo, además pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como tintes como antraquinonas.

Como agentes de nucleación pueden emplearse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de aluminio así como preferiblemente talco.

20 Las composiciones moldeables termoplásticas de la invención pueden prepararse según métodos conocidos per se, en los cuales los componentes de partida se mezclan en dispositivos mezcladores usuales como extrusoras de tornillo, molinos de Brabender o molinos de Banbury-Mühlen y se extruden a continuación. Después de la extrusión el extrudido puede enfriarse y triturarse. Los componentes individuales también pueden mezclarse previamente y luego adicionar individualmente y/o también mezclados el resto de los materiales de partida. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo regular a 230 a 320 °C.

25 Según otro procedimiento de trabajo los componentes B) a F) así como opcionalmente G) pueden mezclarse con un prepolímero, confeccionarse y granularse. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación bajo gas inerte de modo continuo o discontinuo a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) a la viscosidad deseada.

30 Las composiciones moldeables termoplásticas de la invención se distinguen por una buena capacidad de procesamiento simultáneamente con unas buenas propiedades mecánicas, así como una resistencia de costura de unión ostensiblemente mejorada y una buena estabilidad térmica.

Estas son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos: tapas de cilindro, cubiertas de motocicletas, tubos de admisión, tapas de refrigerador de aire de carga, enchufes, piñones, ruedas de ventilador, recipientes de agua refrigerante.

35 En el sector de la electricidad y la electrónica, con las poliamidas de flujo mejorado pueden producirse enchufes, partes de enchufe, conectores de enchufes, componentes de arnés de cables, portadores de conexiones, componentes de portadores de conexiones, portadores de conexiones tridimensionales moldeados por inyección, elementos conectores eléctricos, componentes mecatrónicos.

40 En el espacio interno de los coches es posible un uso para tableros de instrumentos, interruptor de la columna de dirección, componentes de las sillas, descansadores de cabeza, consolas centrales, componentes de la caja de cambios y módulos de las puertas; en el espacio exterior del coche para manijas de puertas, componentes de los espejos externos, componentes de las cuchillas limpia-parabrisas, carcasas protectoras de limpia-parabrisas, rejillas de altoparlantes, rieles de techo, marcos de techo corredizo, cubiertas del motor, tapas de cabeza de cilindro, tubos de admisión (principalmente colectores de admisión), limpia-parabrisas así como partes externas de la carrocería.

45 Para el sector de la cocina y el sector doméstico es posible el empleo de poliamidas con flujo mejorado para la producción de componentes para equipos de cocina como, por ejemplo, freidoras, planchas, botones, así como aplicaciones en el sector de jardinería y tiempo libre, por ejemplo componentes para sistemas de riego o instrumentos de jardinería y manijas de puertas.

### Ejemplos

Se emplearon los siguientes componentes:

## ES 2 392 674 T3

Componente A:

Poliamida 6 (policaprolactama) con un número de viscosidad NV de 200 ml/g, medido como solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307. (Se usó Ultramid® de BASF SE).

B) Polietileniminas

5

Tabla 1

Lupasol®	G20	G100	WF	SK
M <sub>w</sub>	1 300	5000	25 000	2 000 000
Aminas prim/sec/ter	1/0,91/0,64	1/1,05/0,76	1/1,20/0,76	1/1,16/1,19
Lupasol® = ^ marca registrada de BASF SE				

La proporción de aminas primarias/secundarias/terciarias se determinó mediante espectroscopía <sup>13</sup>C-NMR.

C) Montanato de calcio

D) Cul/KI en proporción de 1:4 (lote al 80 % en PA 6)

10 E) Fibras de vidrio

F) Nigrosina (Nigrosin SA PL de la empresa Orient Chemical)

Las composiciones moldeables se produjeron en un ZSK 40 con un rendimiento de 50 kg/h y aproximadamente 260°C de perfil de temperatura plano.

Los componentes B) se dosificaron o bien en la zona 0,5 o bien en la zona 3 (véase tabla).

15 Se realizaron las siguientes mediciones:

Ensayo de tracción según ISO 527, valores de características mecánicas antes y después de almacenamiento térmico a 200°C en el horno de aire forzado

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

MVR: 275°C, 5 kg, 4 min, según ISO 1133

20 Espiral de flujo: 280°C/70°C, 1000 bar, 2 mm.

Para ensayar la resistencia de la costura de unión se realizó un ensayo de tracción (ISO 527-2) y un ensayo de flexión según soldadura de vibración y después de 300 h, 500 h y 1000 h de almacenamiento térmico a 180°C:

Cuerpos de ensayo	
Herramienta	Placas P10/4,0 (110 mm x 110 mm x 4 mm)
Área de unión	440 mm <sup>2</sup>
Acondicionamiento antes de Soldar ensayar	- secado: 80°C/24 h, vacío - secado: 80°C/24 h, vacío
Ensayos de soldadura	
Soldadura	lineal, empalme plano, mismo tipo
Distancia de soldadura	1,5 mm
Soldadura por ajuste	8
Datos de la máquina	
Máquina de soldadura de vibración	Branson (tipo M-102 H)
Frecuencia de soldadura	Cerca de 240 Hz
Soldadura	lineal
Presión de soldadura	Cerca de 1,6 MPa
Amplitud	0,9mm

## ES 2 392 674 T3

Los resultados de los ensayos y composiciones de las composiciones moldeables se listan en las tablas 2 a 5.

Tabla 2:

	Componente A [% en peso]	Comp. B	Comp. B [% en peso]	Comp. C [% en peso]	Comp. D [% en peso]	Comp. E [% en peso]	Comp. F [% en peso]
Compar. 1	67,65	-	0	0,2	0,7	30	0,75
Compar. 2	67,15	SK	0,5 Zona 5	0,2	0,7	30	0,75
Compar. 3	66,65	G20	1,0 Zona 5	0,2	0,7	30	0,75
Ejemp. 1	67,85	G20	0,5 Zona 5	0,2	0,7	30	0,75
Ejemp. 2	67,85	G100	0,5 Zona 5	0,2	0,7	30	0,75
Ejemp. 3	67,85	WF	0,5 Zona 5	0,2	0,7	30	0,75
Ejemp. 4	67,15	G20	0,5 Zona 5	0,2	1,4	30	0,75
Ejemp. 5	67,15	G20	0,5 Zona 0	0,2	1,4	30	0,75
Ejemp. 6	67,15	G20	0,5 Zona 3	0,2	1,4	30	0,75

Tabla 3:

	NV [ml/g]					Espirales de flujo [cm]	MVR [ml/10 min]
	Después de comp.	Después de soldar	500 h 160°C	1000 h 160°C	300 h 180°C		
Compar. 1	202	-	-	-	-	24	17
Compar. 2	194	180	262	293	-	26	21
Compar. 3	159	127	202	162	166	46	74
Ejemp. 1	170	151	188	204	232	38	31
Ejemp. 2	185	169	238	252	298	33	31
Ejemp. 3	194	175	240	-	304	32	26
Ejemp. 4	170	147	185	200	209	39	50
Ejemp. 5	171	131	183	196	199	40	47
Ejemp. 6	185	169	238	252	298	33	31

5

Tabla 4:

	Fuerza de impacto sin entalla [kJ/m <sup>2</sup> ]	Elongación a ruptura [%]	Módulo E [GPa]	Límite de elasticidad [MPa]
Compar. 1	-	-	-	-
Compar. 2	95	3,4	9700	173
Compar. 3	78	3,1	9590	171
Ejemp. 1	81	3,1	10020	175
Ejemp. 2	82	3,3	9540	172
Ejemp. 3	92	3,3	9940	175
Ejemp. 4	82	3,4	9630	174
Ejemp. 5	85	3,2	9740	175
Ejemp. 6	76	3,2	9680	174

Tabla 5:

	Resistencia de costura de unión [MPa]				Resistencia a la flexión [MPa]			
	0	500 h 160°C	1000 h 160°C	300 h 180°C	0	500 h 160°C	1000 h 160°C	300 h 180°C
Compar. 1	-	-	-	-	-	-	-	-
Compar. 2	91	61	70	59	178	131	115	166
Compar. 3	71	63	62	66	120	118	115	130
Ejemp. 1	80	52	67	72	142	123	136	135

# ES 2 392 674 T3

(continuación)

	Resistencia de costura de unión [MPa]				Resistencia a la flexión [MPa]			
	0	500 h 160°C	1000 h 160°C	300 h 180°C	0	500 h 160°C	1000 h 160°C	300 h 180°C
Ejemp. 2	93	60	76	72	179	129	154	160
Ejemp. 3	93	55	63	63	178	119	157	159
Ejemp. 4	76	51	59	70	133	-	111	122
Ejemp. 5	84	56	63	72	150	120	124	136
Ejemp. 6	83	56	61	72	146	114	110	131

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones moldeables termoplásticas que contienen
  - A) 10 a 98,7 % en peso de al menos una poliamida termoplástica con un número de viscosidad (NV) según ISO 307 de al menos 150 ml/g,
  - 5 B) 1 ppm a 0,95 % en peso de al menos un polímero de polietilenimina ramificado con una proporción de aminas primarias/secundarias /terciarias de 1/0,7-1,4/0,3-1,1/ a 1/0,8-1,3/0,5-0,9.
  - C) 0,05 a 3 % en peso de un lubricante,
  - D) 0,05 a 3 % en peso de un estabilizante que contiene cobre
  - E) 1 a 50 % en peso de un material de carga fibroso o con forma de partículas o de sus mezclas,
  - 10 F) 0,1 a 5 % en peso de una nigrosina.
  - G) 0 a 30 % en peso de otros aditivos,en cuyo caso la suma de los componentes A) a G) da como resultado 100 %.
2. Composiciones moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, en las cuales el componente B) presenta un peso molecular ( $M_w$ ) de 100 a 3.000.000.
- 15 3. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 o 2, en las que el componente C) se compone de sales de Al o de metal alcalino o metal alcalino térreo o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C.
4. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 3, en las que el componente C) se compone de sales de calcio de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C.
- 20 5. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 4 en las que el estabilizante que contiene cobre D) es un haluro de Cu.
6. Composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 5, en las que D) se compone de CuI : KI en proporción de 1 : 4.
- 25 7. Uso de las composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo.
8. Fibras, láminas y cuerpos moldeados de todo tipo que pueden obtenerse de las composiciones moldeables termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 6.
9. Cuerpos moldeados según la reivindicación 8, que se emplean como tubos de admisión (colectores de admisión) en el sector automotriz.