

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 316**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/06** (2006.01)

**C08G 69/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10788317 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2510056**

54 Título: **Copoliamidas semicristalinas, semiaromáticas**

30 Prioridad:

**09.12.2009 EP 09178480**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DESBOIS, PHILIPPE y  
WOLLNY, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 443 316 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

Copoliamidas semicristalinas, semiaromáticas

La invención se refiere a masas de moldeo de copoliamida semicristalinas, semiaromáticas que contienen

A) del 35 al 100 % en peso de una copoliamida estructurada a partir de

5 a<sub>1</sub>) del 35 al 55 % en peso de unidades que se derivan de hexametildiamina y un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 16 átomos de C,

a<sub>2</sub>) del 31 al 60 % en peso de unidades que se derivan de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano y ácido tereftálico,

10 a<sub>3</sub>) del 5 al 25 % en peso de unidades que están estructuradas a partir de hexametildiamina y ácido adípico,

B) del 0 al 65 % en peso de otros aditivos,

dando la suma de los porcentajes en peso A) y B) el 100 %.

Además, la invención se refiere al uso de las copoliamidas de acuerdo con la invención para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo, así como a los cuerpos de moldeo obtenibles de este modo.

15 Las poliamidas resistentes a altas temperaturas (HTPA) están estructuradas, la mayoría de las veces, a base de las unidades 6T (hexametildiamina, ácido tereftálico), sin embargo, el 6T puro presenta una temperatura de fusión muy elevada y no se puede procesar sin descomposición. Correspondientemente, se desarrollaron sistemas de copolímeros que debían de evitar esto: por ejemplo, los documentos EP-A 299 444 (PA6/6T, PA66/6T), EP-A 19 94 075 (PA6T/6I/MXD6), EP-A 667 367 (6T/6I/diamina cicloalifática) así como los documentos EP-A 1930 373 y DE-A 37 38 876.

20 La reducción de la temperatura de fusión con la cantidad de la copoliamida incorporada se ha examinado sistemáticamente para los sistemas PA 6T/6, 6T/6I, 6T/66 y 4T/46 [G. Ajroldi, G. Stea, A. Mattiussi, F. Fumagalli, J. Appl. Poly. Sci. 1973, 17, 3187-3197, H. Ludewig, Faserforschung und Textilchemie 1955, 6, 277; Gaymans y col., J. Polym. Sci. A, Chem. 1989, 27, 423-430].

25 Las HTPA, que presentan la mayor temperatura de transición vítrea posible y una elevada temperatura de fusión (sin descomposición), se desean en particular para un procesamiento sin problemas para muchas aplicaciones.

Por tanto, la presente invención tenía el objetivo de poner a disposición copoliamidas semicristalinas, semiaromáticas que presentasen una elevada  $T_G$  y una elevada  $T_m$  (sin descomposición).

30 Por consiguiente, se hallaron las masas de moldeo de copoliamida que se han definido al principio. De las reivindicaciones dependientes se desprenden formas de realización preferentes.

Como componente A), las masas de moldeo de copoliamida de acuerdo con la invención contienen del 35 al 100, preferentemente del 35 al 95 % en peso de una copoliamida estructurada a partir de

a<sub>1</sub>) del 35 al 55, preferentemente del 40 al 55, en particular del 40 al 52 % en peso de unidades que se derivan de hexametildiamina y un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 16 átomos de C.

35 Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácidos tereftálico e isoftálico sustituidos, tales como ácido 3-*t*-butilisoftálico, ácidos dicarboxílicos polinucleares, por ejemplo, ácido 4,4'- y 3,3'-difenildicarboxílico, ácido ftálico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilmetanodicarboxílico, ácido 4,4'- y 3,3'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 1,4- o 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido fenoxitereftálico, siendo particularmente preferido el ácido tereftálico.

40 Las unidades a<sub>2</sub>) están presentes en cantidades del 31 al 60, preferentemente del 45 al 60 y en particular del 48 al 60 % en peso en la copoliamida A). Estas se derivan de 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diclohexilmetano y ácido tereftálico.

45 La diamina se emplea, preferentemente, en una composición de estereoisómeros del 50 al 80 % en peso del isómero trans-trans, mientras que el resto está compuesto de isómeros cis-trans y cis-cis, y la parte del isómero cis-cis preferentemente es menor del 10 % en peso.

Como unidades a<sub>3</sub>), las copoliamidas de acuerdo con la invención contienen unidades que están estructuradas a partir de hexametildiamina y ácido adípico. Se obtienen las siguientes composiciones:

a<sub>1</sub>) del 35 al 55, en particular del 40 al 50 % en peso

a<sub>2</sub>) del 35 al 60, en particular del 35 al 45 % en peso

a<sub>3</sub>) del 5 al 25, en particular del 10 al 22 % en peso.

Las poliamidas A) se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos (por ejemplo, documentos EP 129195, US 3.948.862). Asimismo se puede aplicar el procedimiento descrito en el documento WO 2007/23108, en el que se usan los correspondientes dinitrilos de los diácidos como equivalente de ácido, o mediante la denominada polimerización directa en presencia de agua, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 10313681, EP-A 1198491 y EP 922065.

La preparación de las poliamidas de acuerdo con la invención se realiza, preferentemente, en una reacción de policondensación hidrolítica discontinua o continua entre las correspondientes diaminas y los ácidos dicarboxílicos libres de solución acuosa o de una solución acuosa de una sal de hipofosfito soluble en agua (del 0,05 al 0,5 % en peso). El prepolímero formado de este modo con un índice de viscosidad (IV) de 40 a 120 ml/g (en ácido sulfúrico concentrado, 0,5 % en peso, ISO 307) se somete a una condensación posterior en fase sólida o en el estado fundido en una extrusora hasta que se haya conseguido un IV de al menos 80 ml/g, preferentemente de 100 a 300 ml/g.

Como alternativa, la copoliámidas de acuerdo con la invención se puede generar a partir de una poliamida con unidades a<sub>1</sub>) y una poliamida con unidades a<sub>2</sub>) mediante fusión y transamidación en masa fundida, en particular en una extrusora. A este respecto, las respectivas poliamidas se suministran por separado y se añaden eventualmente aditivos con actividad catalítica y/o aceleradores (por ejemplo, compuestos de hipofosfito, organofosfitos, organofosfonatos). A este respecto, la copoliámidas generada de este modo después de la transamidación y la formación de copoliámidas solo presenta una temperatura de transición vítrea unitaria.

Las copoliámidas A) presentan, preferentemente, una temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> superior a 135 °C, en particular superior a 145 °C y particularmente de 150 a 190 °C.

La temperatura de fusión T<sub>m</sub> asciende, preferentemente, a menos de 330 °C, en particular es de 295 a 325 °C. Estos parámetros se miden habitualmente mediante DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) de acuerdo con ISO 11357-2, 3 y 7 (20 K/min, 2ª curva de calentamiento).

El cociente T<sub>G</sub> [Kelvin]/T<sub>m</sub> [K] preferentemente asciende al menos a 0,71, en particular al menos a 0,72, de forma muy particularmente preferente a 0,73.

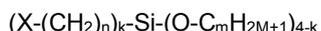
Como componente B), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener hasta el 65, preferentemente hasta el 50 % en peso de otros aditivos.

Como cargas con forma de fibras o partículas se mencionan fibras de carbono, fibras de vidrio, bolas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo en polvo, mica, sulfato de bario y feldespato que se emplean en cantidades del 1 al 50 % en peso, en particular del 5 al 40, preferentemente del 10 al 40 % en peso.

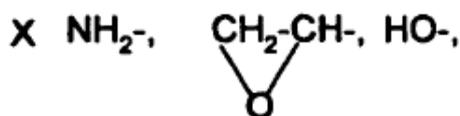
Como cargas con forma de fibras preferentes se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, siendo particularmente preferidas fibras de vidrio como vidrio E. Estas se pueden emplear como mechas o vidrio cortado en las formas disponibles en el mercado.

Las cargas con forma de fibra, para la mejor compatibilidad con el termoplástico, pueden estar pretratadas superficialmente con un compuesto de silano.

Son compuestos de silano adecuados los de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:



n es un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4  
 m es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2  
 k es un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

Son compuestos de silano preferentes aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos que como sustituyente X contienen un grupo glicídico.

Los compuestos silano se emplean, en general, en cantidades del 0,01 al 2, preferentemente del 0,025 al 1,0 y en

particular del 0,05 al 0,5 % en peso (con respecto a B)) para el revestimiento superficial.

También son adecuadas cargas minerales aciculares.

5 Por cargas minerales aciculares en el sentido de la invención se entiende una carga mineral con un carácter acicular intensamente marcado. Como ejemplo se menciona wollastonita acicular. Preferentemente, el mineral presenta una relación de L/D-(longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. La carga mineral puede estar pretratada, eventualmente, con los compuestos de silano que se han mencionado anteriormente; sin embargo, el pretratamiento no se requiere necesariamente.

10 Como otras cargas se mencionan caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta así como, adicionalmente, nanocargas con forma de laminillas o aciculares preferentemente en cantidades entre el 0,1 y el 10 %. Para esto se emplean, preferentemente, bohemita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para conseguir una buena compatibilidad de las nanocargas con forma de placas con el aglutinante orgánico se modifican orgánicamente las nanocargas con forma de placas según el estado de la técnica. La adición de las nanocargas con forma de placas o aciculares a los nanocompuestos de acuerdo con la invención lleva a un aumento adicional de la resistencia mecánica.

15 Como componente B), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,05 al 3, preferentemente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,1 al 1 % en peso de un lubricante. Se prefieren sales de Al, de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferentemente con 12 a 44 átomos de C.

Los iones de metal son preferentemente metal alcalinotérreo y Al, siendo particularmente preferente Ca o Mg.

20 Son sales de metal preferentes estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.

También se pueden emplear mezclas de distintas sales, siendo discrecional la proporción de mezcla.

25 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dicarboxílicos. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido heptadecanoico, diácido dodecanoico, ácido behénico y, de forma particularmente preferente, ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden ser de 1 a 4-hidroxilados. Son ejemplos de alcoholes *n*-butanol, *n*-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, siendo preferidos glicerina y pentaeritritol.

30 Las aminas alifáticas pueden ser de mono- a tribásicas. Son ejemplos de estas estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, siendo particularmente preferentes etilendiamina y hexametildiamina. Son ésteres o amidas preferentes de manera correspondiente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

Se pueden emplear también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo discrecional la proporción de mezcla.

35 Como componente B), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,05 al 3, preferentemente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,1 al 1 % en peso de un estabilizador de Cu, preferentemente de un halogenuro de Cu-(I), particularmente mezclado con un halogenuro de metal alcalino, preferentemente KI, en particular en la proporción 1 : 4 o de un fenol impedido estéricamente o sus mezclas.

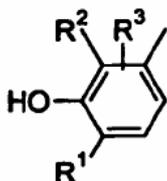
40 Como sales del cobre monovalente se consideran, preferentemente, acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Estos están contenidos en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferentemente de 10 a 250 ppm, con respecto a la poliamida.

45 Las propiedades ventajosas se obtienen, en particular, cuando el cobre está presente en una distribución molecular en la poliamida. Esto se consigue cuando se añade a la masa de moldeo un concentrado que contiene poliamida, una sal del cobre monovalente y un halogenuro de metal alcalino en forma de una solución homogénea sólida. Un concentrado típico está compuesto, por ejemplo, del 79 al 95 % en peso de poliamida y del 21 al 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de la solución homogénea sólida de cobre se encuentra, preferentemente, entre el 0,3 y el 3, en particular entre el 0,5 y el 2 % en peso con respecto al 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.

50 Son poliamidas adecuadas para el concentrado homopoliamidas y copoliamidas, en particular poliamida 6 y poliamida 6.6.

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

Preferentemente se consideran, por ejemplo, compuestos de fórmula



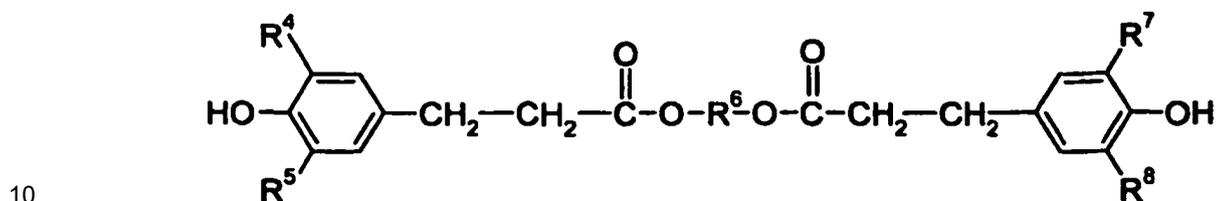
en la que representan:

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, pudiendo ser los restos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> iguales o distintos y R<sup>3</sup> un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

Se describen antioxidantes del tipo mencionado, por ejemplo, en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617).

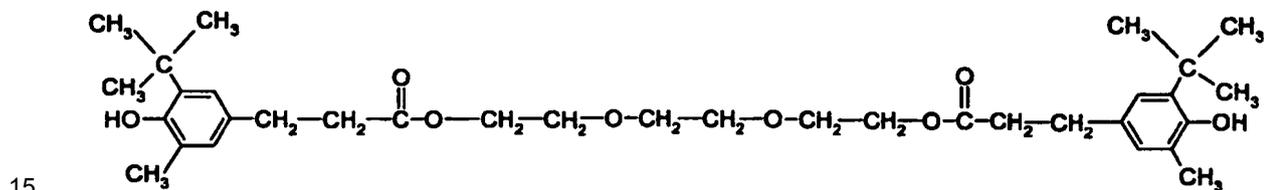
Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferentes se deriva de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, particularmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Son compuestos particularmente preferentes de esta clase compuestos de fórmula

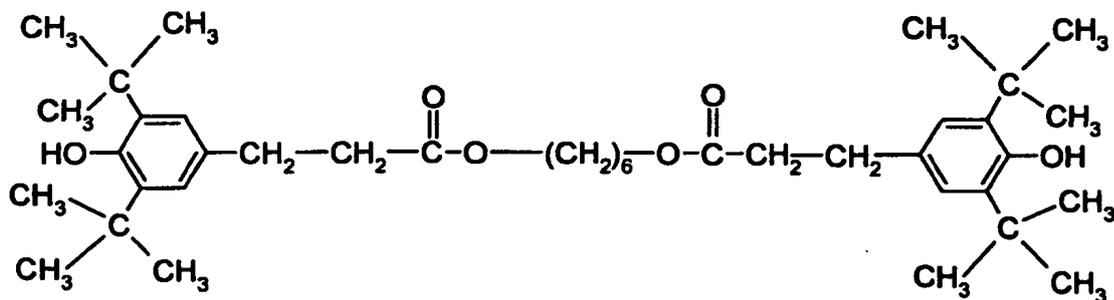


10 en la que R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan, independientemente entre sí, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> que, a su vez, pueden estar sustituidos (al menos uno de los mismos es un grupo estéricamente exigente) y R<sup>6</sup> se refiere a un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C que puede presentar en la cadena principal también enlaces C-O.

Son compuestos preferentes que se corresponden con estas fórmulas



15 (Irganox® 245 de la empresa BASF SE)



(Irganox® 259 de la empresa BASF SE)

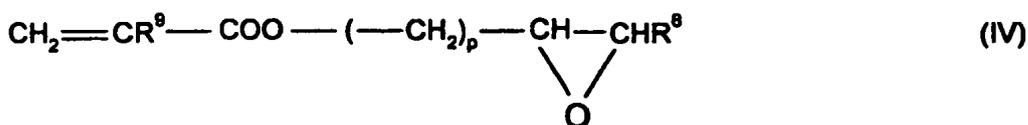
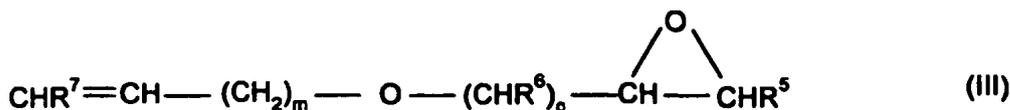
A modo de ejemplo se mencionan, globalmente, como fenoles estéricamente impedidos:

20 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenol), bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil) propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil) propionato] de pentaeritritilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de diestearilo, 4-hidroxi-hidro-cinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-*terc*-butilo, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil-3,5-diestearil-tiotriacilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-*terc*-butil-4-hidroxi-metilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol), 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil-dimetil-amina.

25

- 5 Han resultado particularmente eficaces y, por tanto, se usan preferentemente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butilfenilo), bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato de 1,6-hexanodiol (Irganox® 259), tetraquis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritilo así como *N,N*-hexametilen-bis-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 que se ha descrito anteriormente de la empresa BASF SE, que es particularmente adecuado.
- Los antioxidantes B), que se pueden emplear en solitario o como mezclas, están contenidos en una cantidad del 0,05 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso con respecto al peso total de las masas de moldeo A) a B).
- 10 En algunos casos han resultado particularmente ventajosos fenoles estéricamente impedidos con no más de un grupo impedido estéricamente en posición orto con respecto al grupo hidroxifenólico; en particular en la valoración de la estabilidad del color en almacenamiento en luz difusa a lo largo de periodos de tiempo prolongados.
- Como componente B), las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,05 al 5, preferentemente del 0,1 al 2 y en particular del 0,25 al 1,5 % en peso de una nigrosina.
- 15 Por nigrosinas se entiende, en general, un grupo de colorantes de fenazina (colorantes azina) negros o grises relacionados con las indulinas en distintas formas de realización (soluble en agua, soluble en grasa, soluble en disolvente) que se usan en la tintorería e impresión de lana, en la tinción de negro de sedas, para teñir cuero, cremas para calzado, barnices, plásticos, esmaltes de secado al horno, tintas y similares, así como colorantes de microscopía.
- 20 Las nigrosinas se obtienen industrialmente mediante calentamiento de nitrobenceno, anilina y anilina acidificada con HCl con hierro metálico y FeCl<sub>3</sub> (nombre latín niger = negro).
- El componente B) se puede emplear como base libre o también como sal (por ejemplo clorhidrato).
- Otras particularidades de las nigrosinas se pueden obtener, por ejemplo, de la enciclopedia electrónica Römpp Online, versión 2.8, Thieme-Verlag Stuttgart, 2006, entrada "nigrosina".
- 25 Otros aditivos B) habituales son polímeros con elasticidad del caucho por ejemplo en cantidades de hasta el 25, preferentemente de hasta el 20 % en peso (con frecuencia denominados también modificadores al impacto, elastómeros o cauchos).
- De forma muy general, a este respecto se trata de copolímeros que están estructurados, preferentemente, a partir de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el
- 30 componente alcohol.
- Tales polímeros se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), páginas 392 a 406 y en la monografía de C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).
- A continuación se presentan algunos tipos preferentes de tales elastómeros.
- 35 Son tipos preferentes de tales elastómeros los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o etileno-propileno-dieno (EPDM).
- Los cauchos de EPM en general prácticamente ya no tienen enlaces dobles, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 enlaces dobles/100 átomos de C.
- 40 Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se mencionan, por ejemplo, dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales 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 tales como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno así como alquienilnorbornenos tales como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triclodienos tales 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 de EPDM es preferentemente del 0,5 al 50, en particular del
- 45 1 al 8 % en peso con respecto al peso total del caucho.
- Los cauchos de EPM o EPDM pueden estar injertados, preferentemente, también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. En este caso se mencionan, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo así como anhídrido de ácido maleico.
- 50 Otro grupo de cauchos preferentes son copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener también ácidos dicarboxílicos tales 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, preferentemente, mediante adición de monómeros que contienen ácido dicarboxílico o grupos epoxi de fórmulas generales I o II o III o IV a la mezcla de monómeros en el caucho



5 en las que 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, un número entero de 0 a 5.

Preferentemente, los restos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> significan hidrógeno, representando m 0 o 1 y g 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, glicidiléter de alilo y glicidiléter de vinilo.

10 Son compuestos preferentes de fórmulas I, II y IV ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de *t*-butilo. Ciertamente, los últimos no presentan grupos carboxilo libres, sin embargo, en su comportamiento se aproximan a los ácidos libres y se denominan, por tanto, monómeros con grupos carboxilo latentes.

15 Ventajosamente, los copolímeros están compuestos del 50 al 98 % en peso de etileno, del 0,1 al 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen ácido metacrílico y/o grupos de anhídrido de ácido así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Son particularmente preferidos copolímeros de

20 del 50 al 98, en particular del 55 al 95 % en peso de etileno,  
del 0,1 al 40, en particular del 0,3 al 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico y  
del 1 al 45, en particular del 5 al 40 % en peso de acrilato de *n*-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

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

Además se pueden emplear también ésteres de vinilo y éteres de vinilo como comonómeros.

25 Los copolímeros de etileno que se han descrito anteriormente se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística con alta presión y temperatura elevada. En general son conocidos los procedimientos correspondientes.

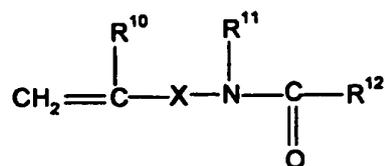
30 Son elastómeros preferentes también polímeros en emulsión, cuya preparación se describe, por ejemplo, en Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que se pueden usar son conocidos de por sí.

Básicamente se pueden usar elastómeros estructurados homogéneamente o bien aquellos con una estructura de envuelta. La estructura a modo de envuelta se determina por la secuencia de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve influida por este orden de adición.

35 Solo como representantes en el presente documento se mencionan como monómeros para la preparación de la parte de caucho de los elastómeros acrilatos tales como, por ejemplo, acrilato de *n*-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilatos correspondientes, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, éteres de vinilo y otros acrilatos o metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

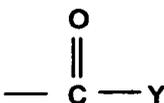
La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una envuelta central (en elastómeros con una estructura de más de dos envueltas); en elastómeros de varias envueltas también varias envueltas pueden estar compuestas de una fase de caucho.

- 5 Si además de la fase de caucho participan también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea superiores a 20 °C) en la estructura del elastómero, entonces los mismos se preparan, generalmente, mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,  $\alpha$ -metilestireno, *p*-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además se pueden emplear también en este caso partes menores de otros comonómeros.
- 10 En algunos casos ha resultado ventajoso emplear polímeros en emulsión que presentan grupos reactivos en la superficie. Tales grupos son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latentes, amino o amida así como grupos funcionales que se pueden introducir mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general



pudiendo tener los sustituyentes el siguiente significado:

- 15  $\text{R}^{10}$  hidrógeno o un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ,  
 $\text{R}^{11}$  hidrógeno, un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  o un grupo arilo, particularmente fenilo,  
 $\text{R}^{12}$  hidrógeno, un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  o arilo de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  u  $-\text{OR}^{13}$   
 $\text{R}^{13}$  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, eventualmente, con grupos que contienen O o N,
- 20 X un enlace químico, un grupo alquileo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$  o arileno de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  o



Y O-Z o NH-Z y

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

- 25 También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la inclusión de grupos reactivos en la superficie.

Como otros ejemplos se mencionan también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como metacrilato de (*N-t*-butilamino)etilo, acrilato de (*N,N*-dimetil-amino)etilo, acrilato de (*N,N*-dimetilamino)-metilo y acrilato de (*N,N*-dietilamino)etilo.

- 30 Además, las partículas de la fase de caucho también pueden estar reticuladas. Son monómeros que actúan de reticulante, por ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrociclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

- 35 Además se pueden usar también los denominados monómeros reticulantes por injerto (graft-linking monomers), es decir, monómeros con dos o varios enlaces dobles polimerizables que reaccionan con diferentes velocidades en la polimerización. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza aproximadamente con la misma velocidad que los restantes monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan), por ejemplo, claramente de forma más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización conllevan una parte determinada de enlaces dobles insaturados en el caucho. Si a continuación se injerta sobre un caucho de este tipo otra fase, entonces los enlaces dobles existentes en el caucho reaccionan al menos en parte con los monómeros de injerto con formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada al menos en parte a través de enlaces químicos con la base de injerto.
- 40

Son ejemplos de tales monómeros reticulantes por injerto monómeros que contienen grupos alilo, en particular

ésteres de alilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos monoalílicos correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además existen múltiples otros monómeros reticulantes por injerto adecuados; para más detalles de esto se hace referencia en este caso, por ejemplo, al documento US-PS 4 148 846.

- 5 En general, la parte de estos monómeros reticulantes en el polímero modificador por impacto asciende hasta el 5 % en peso, preferentemente a no más del 3 % en peso con respecto al polímero modificador por impacto.

A continuación se indican algunos de los polímeros en emulsión preferidos. En primer lugar en este caso se mencionan polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envuelta externa que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	monómeros para la envoltura
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de <i>n</i> -butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	como I pero con uso conjunto de reticulantes	como I
III	como I o II	acrilato de <i>n</i> -butilo, acrilato de metilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	como I o II	como I o III pero con uso conjunto de monómeros con grupos reactivos como se describe en el presente documento
V	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	primera envoltura de monómeros como se ha descrito en I y II para el núcleo segunda envoltura como se ha descrito en I o IV para la envoltura

- 10 En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias envueltas se pueden emplear también elastómeros homogéneos, es decir, con una envuelta de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de *n*-butilo o sus copolímeros. También estos productos se pueden preparar mediante uso conjunto con monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

- 15 Son ejemplos de polímeros en emulsión preferidos copolímeros de acrilato de *n*-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de *n*-butilo/acrilato de glicidilo o 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 de los copolímeros que se han mencionado anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos.

Los elastómeros descritos se pueden preparar también según otros procedimientos habituales, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión.

- 20 También se prefieren cauchos de silicona tal como están descritos en los documentos DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

Evidentemente se pueden emplear también mezclas de los tipos de caucho que se han indicado anteriormente.

- 25 Como componente B), las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes de procesamiento habituales, tales como estabilizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de coloración tales como colorantes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, etc.

- 30 Como ejemplos de retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos y aminas (por ejemplo TAD), hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso con respecto al peso de las masas de moldeo termoplásticas.

Como estabilizadores frente a UV que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso con respecto a la masa de moldeo se mencionan distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

- 35 Se pueden añadir pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín, además pigmentos orgánicos tales como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, tales como antraquinonas como agente colorante.

Como agentes de nucleación se pueden emplear fosfinato de fenilo sódico, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como, preferentemente, talco.

- Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales, tales como extrusoras de husillo, molinos de Brabender o molinos de Banbury y al extruir a continuación. Después de la extrusión se puede enfriar el extruido y triturarse. También se pueden premezclar componentes individuales y después añadirse las restantes sustancias de partida individualmente y/o eventualmente de forma mezclada. Las temperaturas de mezcla se encuentran, por norma general, en de 230 a 320 °C.
- Según otra forma de trabajar preferente, los componentes B) se pueden mezclar con un prepolímero, confeccionar y granular. El granulado obtenido en fase sólida a continuación con gas inerte se condensa de forma continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.
- Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se caracterizan por una buena capacidad de procesamiento con una mecánica al mismo tiempo buena, así como por una elevada  $T_G$  acoplada a una elevada  $T_m$ , sin embargo, sin descomposición del polímero durante el procesamiento.
- Estas son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo. A continuación se mencionan algunos ejemplos: tapas de culata, cubiertas de motocicleta, tubos de aspiración, tapas de radiador de aire de sobrealimentación, conectores de enchufe, ruedas dentadas, ruedas de ventilador, depósitos de agua del radiador.
- En el ámbito E/E se pueden producir, con poliamidas mejoradas en cuanto al flujo, enchufes, partes de enchufes, conectores de enchufe, interruptores de membrana, grupos constructivos de circuitos impresos, piezas constructivas microelectrónicas, bobinas, conectores de enchufe I/O, conectores para circuitos impresos (PCB), conectores para circuitos impresos flexibles (FPC), enchufes para circuitos de conmutación integrados flexibles (FFC), conexiones de enchufe de alta velocidad, regleta de bornes, enchufes de conexión, enchufes de aparatos, componentes de arnés de cables, soportes de circuitos, componentes de soporte de circuitos, soportes de circuitos moldeados por inyección de forma tridimensional, elementos de unión eléctricos, componentes mecatrónicos.
- En el habitáculo de automóviles es posible un uso para salpicaderos, conmutadores de columna de dirección, partes de asiento, respaldos de cabeza, consolas centrales, componentes de transmisión y módulos de puerta, en el espacio externo del automóvil, para manillas de puerta, componentes de espejo exterior, componentes de limpiaparabrisas, carcasa protectora de limpiaparabrisas, rejillas decorativas, barras portaequipajes, marco de techo corredizo, cubiertas de motor, tapas de culata, tubos de aspiración (particularmente codos de aspiración), limpiaparabrisas así como partes externas de la carrocería.
- Para el ámbito de la cocina y doméstico es posible el empleo de poliamidas mejoradas en cuanto al flujo para la producción de componentes para aparatos de cocina, tales como, por ejemplo, freidoras, planchas, botones así como aplicaciones en el ámbito de jardinería y ocio, por ejemplo, componentes para sistemas de riego o aparatos de jardinería y manillas de puertas.

### Ejemplos

- Se pesaron hexametildiamina (6), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano (L), ácido tereftálico (T) así como, eventualmente, hexametildiamina y ácido adípico en un tubo de ensayo junto con una solución acuosa de hipofosfito sódico monohidrato ("NHP"; 0,1 % en peso). Las cantidades correspondientes de preparación de los ejemplos están indicadas en las siguientes tablas. La mezcla de reacción se introdujo en un reactor de autoclave y se lavó 3 veces con, respectivamente, 300 kPa (3 bar) de nitrógeno. El autoclave se calentó a  $AT=200$  °C y se mantuvo durante 1 h a esta T, a continuación se calentó a 350 °C de temperatura externa y se mantuvo a una sobrepresión de 1600 kPa (16 bar) durante, en total, 2 horas mediante relajación continua. A continuación se relajó el autoclave en el intervalo de 60 minutos a presión ambiental y se llevó a cabo con corriente de nitrógeno durante 120 minutos a la misma temperatura la condensación posterior. Después de la refrigeración a presión ( $P = 1000$  kPa (10 bar)) se trituró el producto seco extraído.

- 45 Medición de DSC:

Las mediciones de DSC se llevaron a cabo en el Q-2000 de la empresa Waters GmbH. La pesada ascendió aproximadamente a 8,5 mg, la velocidad de calentamiento y refrigeración a 20 K/min (2ª curva de calentamiento). Se midieron las muestras basándose en la ISO 11357-2, 3, y 7  $\Delta H$  se estableció del siguiente modo:

Cálculo del área bajo la curva de fusión (2ª curva de calentamiento)

Pesada												
Ej.	hexametildiamina g	ácido tereftálico g	L g	Sal AH g	H <sub>2</sub> O g	PA 6T % en peso	PA LT % en peso	PA 66 % en peso	Tg2 °C	Tm2 °C	ΔH2 J/g	Tg(K)/Tm(K)
V1	7,58	7,48	0	0	14,95	100	0	0	140	371	140	0,64
V2	0	0	0	15	15	0	0	100	58	256	98	0,63
V3	0	6,15	8,82	0	14,97	0	100	0	262*	-	-	-
V4	6,56	7,81	2,75	0	15,21	70	30	0	168	317/346	54	0,71
V5	2,83	6,81	5,87	0	14,58	32	68	0	208*	-	-	-
V6	3,68	7,14	5,29	0	14,79	41	59	0	183	321	2	0,78
V7	4,6	7,48	4,45	0	14,91	51	49	0	185	307	14	0,79
3	3,8	6,31	3,7	1,52	15,2	46	44	11	153	301	34	0,74
4	9,18	15,3	6,12	3,06	15,3	40	38	21	137	297	37	0,72
5	4,21	6,31	3,24	1,5	15,05	50	39	11	150	308	41	0,73

\* punto de reblandecimiento amorfo

**REIVINDICACIONES**

1. Masas de moldeo de copoliámida semicristalinas, semiaromáticas que contienen
  - A) del 35 al 100 % en peso de una copoliámida estructurada a partir de
    - 5 a<sub>1</sub>) del 35 al 55 % en peso de unidades que se derivan de hexametilendiamina y un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 16 átomos de C,
    - a<sub>2</sub>) del 31 al 60 % en peso de unidades que se derivan de 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y ácido tereftálico,
    - a<sub>3</sub>) del 5 al 25 % en peso de unidades que están estructuradas a partir de hexametilendiamina y ácido adípico,
  - 10 B) del 0 al 65 % en peso de otros aditivos,dando la suma de los porcentajes en peso A) y B) el 100 %.
2. Masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con la reivindicación 1, en las que la copoliámida A presenta una T<sub>G</sub> (temperatura de transición vítrea) medida mediante DSC de acuerdo con ISO 11357 - 2, 3 y 7 superior a 135 °C.
- 15 3. Masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las que la copoliámida A presenta una temperatura de fusión T<sub>m</sub> inferior a 330 °C (medida mediante DSC de acuerdo con ISO 11357 - 2, 3 y 7).
4. Masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en las que la copoliámida A presenta un cociente T<sub>G</sub> (K)/T<sub>m</sub> (K) de al menos 0,71.
5. Masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 que contienen como unidades a<sub>1</sub>) hexametilendiamina y ácido tereftálico.
- 20 6. Uso de las masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo.
7. Cuerpos de moldeo obtenibles a partir de las masas de moldeo de copoliámida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5.