

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 457**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2011 E 11711538 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2553021**

54 Título: **Uso de poliamidas que son resistentes a la corrosión y a la fisuración por tensión**

30 Prioridad:

30.03.2010 EP 10158447

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

01.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLATT, MARTIN;
PRUSTY, MANORANJAN;
WILMS, AXEL;
BERNNAT, ANKA;
BAUMERT, MARTIN;
FERNANDEZ RODILES, RAQUEL;
DESBOIS, PHILIPPE;
ENGELMANN, JOCHEN y
KIM, BS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 472 457 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

Uso de poliamidas que son resistentes a la corrosión y a la fisuración por tensión

La invención se refiere al uso de masas de moldeo termoplásticas que contienen

A) de 10 a 98,8% en peso de una mezcla constituida por

5 a1) de 40 a 70% en peso de poliamida 6.6 o poliamida 4.6 o poliamida 6 o sus mezclas,

a2) de 30 a 60% en peso de una poliamida con una relación de metileno a grupos amida de 7 a 12,

B) de 1 a 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas,

C) de 0,05 a 3% en peso de un agente lubricante sin iones,

D) de 0,05 a 3% en peso de un estabilizador térmico,

10 E) de 0 a 40% en peso de otros aditivos,

siendo la suma de los porcentajes en peso A) a E) así como de a1) y a2) 100%, para la fabricación de piezas de moldeo resistentes a la fisuración por tensión y a la corrosión.

Adicionalmente la invención se refiere a los cuerpos de moldeo obtenidos aquí de cualquier tipo, de forma particular piezas para vehículos a motor.

15 Se sabe que las poliamidas son sensibles a la corrosión debida a fisuración por tensión en contacto con determinadas sustancias, de forma particular en contacto con determinadas sales, por lo general en combinación con agua como, por ejemplo, cloruro de calcio y cloruro de cinc, véase por ejemplo la siguiente bibliografía:

Wyzgoski, Novak, J. Mat. Sei., 22, 1707-1714 (1987), Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt Solutions, parte I: Stress rupture behaviour,

20 Wyzgoski, Novak, J. Mat. Sei., 22, 1715-1723 (1987), Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt Solutions, parte II: Nylon - salt interactions,

Wyzgoski, Novak, J. Mat. Sei., 22, 2615-1623 (1987), Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt Solutions, parte III: Craze growth kinetics,

Weiske, Kunststoffe, 54, 626-634 (1964), Chemische Beständigkeit und Spannungsrisskorrosion von Polyamiden.

25 Sales como cloruro de calcio se usan, por ejemplo, como sal en polvo sobre carreteras en invierno y pueden entrar en contacto con piezas de plástico y provocar corrosión debida a fisuración por tensión, también con acción simultánea de tensiones sobre las piezas de plástico dando lugar a la formación de arañazos.

30 Se conoce mezclar poliamidas con alto número de grupos metileno en un componente monomérico (por ejemplo, poliamidas con componentes monoméricos con números de grupos metileno de 9 a 12 como, por ejemplo, PA6.10, PA12, PA6.12) con poliamidas con menor número de grupos metileno en cada componente (por ejemplo, números de grupos metileno de 4 a 6 como, por ejemplo, PA6, PA6.6). Esto se describe también en las siguientes solicitudes:

- JP-A 57/080449

- JP-A 04/309561

- JP-A 60/088066

35 El estado de la técnica describe mezclas de poliamida 6.6 con poliamidas con mayor número de grupos metileno en un componente monomérico que para poliamida 6.6. Se describe sin embargo solo la mezcla de poliamidas como ventajosa para la resistencia química, pero no la posibilidad de mejora adicional de la resistencia química con otros aditivos en estas mezclas. Adicionalmente se consigue según la solicitud JP-A 04/309561 la resistencia especial de mezclas de poliamida mediante ajuste de una estructura en capas especial en la mezcla. Adicionalmente se
40 consigue la resistencia de las mezclas según la solicitud JP-A 60/088066 con uso de poliamidas con una relación determinada de viscosidades relativas de las poliamidas de uso.

Fue por tanto objetivo de la presente invención encontrar el uso mejorado de masas de moldeo de poliamida para la fabricación de piezas de moldeo, las piezas de moldeo que resultan de una combinación de aditivos especial y matriz polimérica, en particular para el sector de vehículos a motor, que presentan una mejor resistencia a la
45 fisuración por tensión y resistencia a la corrosión.

Conforme a esto se encontró el uso definido al comienzo. Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones subordinadas.

5 Como componente A) las masas de moldeo de uso de acuerdo con la invención contienen de 10 a 98,8, preferiblemente de 20 a 94, y con especial preferencia de 25 a 89% en peso de una mezcla de poliamida constituida por:

a1) de 40 a 70% en peso, preferiblemente de 60 as 50% en peso de poliamida 6.6 o de poliamida 4.6 o poliamida 6 o sus mezclas,

a2) de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 50 a 40% en peso de una poliamida con una relación de grupos metileno a grupos amida de 7 bis 12.

10 Poliamidas adecuadas a2) son poliamidas alifáticas PA 12, PA 6.12, PA 11, PA 12.12, PA 10.10, PA 6.11, PA 4.8, PA 4.10, PA 4.12, PA 9, PA 9.10, PA 9.12, prefiriéndose especialmente la poliamida 6.10.

Procedimientos para la preparación de tales poliamidas son conocidos por el especialista en la técnica, de modo que sobran otras indicaciones.

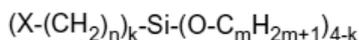
15 Las poliamidas de las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan por lo general un índice de viscosidad de 70 a 350, preferiblemente de 70 a 200 ml/g, determinado en una solución al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% en peso a 25° C según ISO 307.

20 Como cargas B) en forma de fibras o partículas son de citar fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silicio amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que se usan en cantidades de 1 a 50% en peso, de forma particular de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 35% en peso.

Como cargas en forma de fibras preferidas son de citar fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, siendo especialmente preferidas fibras de vidrio como vidrio E. Estas se pueden usar como madejas o vidrio cortado en las formas convencionales.

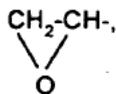
25 Las cargas en forma de fibras pueden estar pretratadas superficialmente para la mejora de la compatibilidad con los termoplásticos con un compuesto de silano.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH₂-,



HO-,

30 n un número entero de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 4

m un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

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

35 Los compuestos de silano se usan por lo general en cantidades de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,025 a 1,0, y de forma particular de 0,05 a 0,5% en peso (referido a E)) respecto al recubrimiento de superficie.

Son adecuadas también cargas minerales en forma de aguja.

40 Por cargas minerales en forma de aguja se entiende en el sentido de la invención una carga mineral con carácter de forma de aguja fuertemente marcado. Como ejemplo es de citar wollastonita en forma de aguja. Preferiblemente el mineral presenta una relación L/D (longitud diámetro) de 8:1 a 35:1, preferiblemente de 8:1 a 11:1. La carga mineral

puede pretratarse dado el caso con los compuestos de silano citados previamente; que sin embargo no requiere incondicionalmente el pretratamiento.

5 Como cargas adicionales son de citar caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta, así como cargas de tamaño nanométrico en forma de plaquitas o agujas adicionales preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 10%. Se prefieren a tal efecto bohmita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de las cargas de tamaño nanométrico en forma de plaquitas con el aglutinante orgánico se modifican orgánicamente las cargas de tamaño nanométrico en forma de plaquitas según el estado de la técnica. La adición de cargas de tamaño nanométrico en forma de plaquitas o en forma de agujas a los materiales compuestos de tamaño nanométrico de acuerdo con la invención conduce a un aumento adicional de la resistencia mecánica.

10 Como componente C) las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen de 0,05 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1,5 y de forma particular de 0,1 a 1% en peso de un agente lubricante.

Se prefieren ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferiblemente con 12 a 44 átomos de C.

Los agentes lubricantes C) no presentan iones metálicos, es decir, estos se encuentran libres de iones.

15 Los ácidos carboxílicos son mono o dicarboxílicos. Como ejemplos son de citar ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margarínico, ácido dodecanoico, ácido behénico y con especial preferencia 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 o tetra-hidroxiáticos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, siendo preferidos glicerina y pentaeritritol.

20 Las aminas alifáticas pueden ser mono o tri-funcionales. Ejemplos de estas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, siendo especialmente preferidas etilendiamina y hexametildiamina. 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.

25 Se pueden usar también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo la relación de mezcla discrecional.

Como un grupo adicional de agentes lubricantes preferidos son de citar ceras de poliolefina.

Por ceras de polipropileno se entiende en general polipropilenos con carácter ceroso, que presentan correspondientemente un peso molecular bajo.

30 Las ceras de acuerdo con la invención presentan un peso molecular medio (media ponderada) Mw de 2000 a 60000 (por medio de GPC y poliestireno estándar), preferiblemente de 5000 a 50000 y de forma particular de 10000 a 45000.

El punto de reblandecimiento de las ceras de acuerdo con la invención es preferiblemente al menos 140° C, preferiblemente al menos 150° C, determinado según la norma DIN EN 1427 (procedimiento del anillo y esfera).

35 La viscosidad de las ceras de acuerdo con la invención es por lo general de 10 a 5000 mPas, preferiblemente de 100 a 3000 mPas a 170° C según norma DIN 53018.

La densidad de las ceras de acuerdo con la invención es normalmente de 0,87 a 0,92 g/cm³, preferiblemente de 0,88 a 0,91 g/cm³ según norma DIN 53479.

Ceras de PP preferidas presentan la forma denominada micropolvo, cuyo valor d₅₀ es de 1 a 50 µm, preferiblemente de 5 A 30 µm.

40 Por ceras de PP no polares en el sentido de la invención se entiende según Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición Stichwort 6.1.5 Polar Polyolefin waxes, editorial Chemie, 2000 ceras sin la inclusión de grupos polares (de forma particular de grupos carboxilo y/o éster).

45 La producción de ceras PP de acuerdo con la invención puede realizarse en autoclaves de alta presión agitados o en reactores de alta presión con uso de reguladores. La producción en autoclaves de alta presión agitados es preferida. Los autoclaves de alta presión agitados de uso para el procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos, se encuentra una descripción en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, entrada: Waxes, tomo A 28, página 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. En ellos prevalece la relación longitud/diámetro en intervalos de 5 : 1 a 30 : 1, preferiblemente de 10 : 1 a 20 : 1. Los reactores de alta presión que se pueden usar se encuentran igualmente en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, entrada: Waxes, tomo A 28, página 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

Como procedimientos de producción adicionales es habitual según Ullmann (citado anteriormente) la despolimerización de polipropilenos con altos pesos moleculares.

Las ceras de PP que se adquieren en el mercado son productos en polvo, translúcidos, incoloros a blancos, que dan masas fundidas transparentes y son solubles en disolventes no polares.

- 5 Son productos preferidos Licowax® PP de forma particular los tipos Licowax PP 230 y Licowax VP PP (de la compañía Clariant GmbH) y Ceridust® VP 6071 así como los tipos LC 525 N, LC 502 N, LC 502 NC, LC 503 N, LC 503 NC de la compañía Hana Corporation, Corea.

10 Se pueden obtener ceras de polietileno (ceras PE) mediante polimerización por radicales en el procedimiento de alta presión o en presencia de catalizadores organometálicos en un proceso de baja presión, ceras de hidrocarburos preparadas con un intervalo de peso molecular promedio de 2000 a 20000 (media). Además se pueden obtener productos de bajo peso molecular con carácter ceroso mediante degradación térmica de polietilenos de alto peso molecular.

15 Por lo general las ceras de polietileno se clasifican no según el procedimiento de producción, sino según su densidad en HDPE (polietilenos de alta densidad) y LDPE (polietilenos de baja densidad), dando lugar el procedimiento de alta presión a calidades de HDPE y el procedimiento de baja presión a calidades de LDPE.

Según cada procedimiento de producción se obtiene distintos cuadros de propiedades:

	Cera de PE de alta presión (HDPE)	Cera de PE de baja presión (LDPE)
Intervalo de fusión [° C]	96 – 105	117 – 135
Densidad [ρ]	0,92 – 0,95 (23° C)	0,96 – 0,8 (20° C)
Cristalinidad	Baja, marcada ramificación	Alta, frágil, dureza, esencialmente de cadena lineal

Las propiedades de las ceras de PE degradadas térmicamente se parecen a aquellas de los productos de alta presión. Mediante la realización modificada del procedimiento se obtienen también tipos ramificados de baja densidad (LDPE).

- 20 Mediante oxidación con aire u oxígeno se obtienen ceras de PE oxidadas de alta polaridad (oxidados de cera de polietileno).

Como sustancia de partida para el procedimiento de oxidación de este tipo se tienen en cuenta todas las ceras de poliolefina, por ejemplo, ceras de poliolefina producidas por catálisis de Ziegler o de Phillips o por procedimientos de alta presión. Las ceras pertinente se pueden obtener directamente en un procedimiento de polimerización o mediante escisión térmica de polimerizados de olefina de alto peso molecular.

25 Ceras muy adecuadas se derivan, por ejemplo, de etileno y/o alq-1-eno C3-C10, como de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Preferiblemente se usan como ceras de poliolefina homo- o copolimerizados de etileno o propileno, con especial preferencia aquellos de etileno.

30 Para la producción de las ceras de poliolefina de base se pueden homopolimerizar los monómeros, o copolimerizar en cualquier relación entre ellos. Poliolefinas preferidas en las que se basan las ceras oxidadas, son homopolimerizados de etileno con una densidad en el intervalo de 0,89 a 0,98 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 0,90 a 0,96 g/cm³ y un M_w, determinado con el procedimiento de GPC en 1,2,4-triclorobenceno a 135° C con patrón de polietileno o polipropileno, en el intervalo de 1000 a 40000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 20000 g/mol.

35 Adicionalmente son adecuadas como poliolefinas de partida copolimerizados de etileno/alq-1-eno C₃ a C₁₀ con un contenido total en unidades estructurales recurrentes de alq-1-eno o alq-1-enos en el copolímero en el intervalo de 0,1 a 15% en moles, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10% en moles, referido al copolímero. Copolimerizados de etileno/alq-1-eno preferidos son copolimerizados de etileno/propileno con un contenido en unidades estructurales recurrentes de propileno en el copolimerizado en el intervalo de 0,1 a 10% en moles, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5% en moles, referido al copolimerizado. Los copolimerizados presentan por lo general un M_w, determinado con el procedimiento de GPC como se describió anteriormente, en el intervalo de 1000 a 40000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 20000 g/mol.

45 Otras poliolefinas preferidas en las que se pueden basar las ceras oxidadas son homopolimerizados de propileno isotácticos con un contenido en pentadeno (contenido en pentadeno isotáctico), determinado con el procedimiento de espectroscopia de RMN ¹³C, en el intervalo de 90 a 98% y un M_w, determinado con el procedimiento de GPC

como se describió anteriormente, en el intervalo de 1000 a 40000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 20000 g/mol.

Además son adecuados también copolimerizados de propileno con etileno y/o alq-1-enos C₄ a C₁₀ como poliolefinas de base. Estos copolimerizados del propileno presentan normalmente un contenido total de unidades estructurales recurrentes de etileno y/o alq-1-eno C₄ a C₁₀, en copolimerizados en el intervalo de 0,1 a 15% en moles, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10% en moles, referido al copolímero. Copolímeros de propileno preferidos son copolimerizados de propileno/etileno con un contenido en unidades estructurales recurrentes de etileno en el copolimerizado en el intervalo de 0,1 a 10% en moles, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5% en moles, referido al copolimerizado. Los copolimerizados de propileno presentan por lo general un M_w, determinado por el procedimiento del GPC como se describió anteriormente, en el intervalo de 1000 a 40000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 1000 a 20000 g/mol.

El índice de ácido de las ceras oxidadas preferidas (según normas DIN 5340 2, o bien DIN EN D 1386) es preferiblemente de 11 a 100, preferiblemente de 12 a 55 y de forma particular de 12 a 30 [mg de KOH/g]. El índice de saponificación es preferiblemente de 11 a 100, preferiblemente de 10 a 50 y de forma particular de 20 a 30 [mg de KOH/g] (según norma DIN EN D-1387).

Procedimientos para la producción son conocidos por especialistas en la técnica de modo que sobran más indicaciones al respecto.

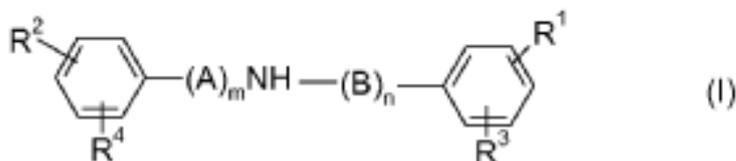
Como componente D) las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen de 0,05 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1,5 y de forma particular de 0,1 a 1% en peso de un estabilizador térmico, preferiblemente un estabilizador de Cu, preferiblemente un halógeno de Cu(I), de forma particular en mezcla con un halógeno alcalino, preferiblemente KJ, de forma particular en relación 1:4.

Como sales del cobre monovalente se tienen en cuenta preferiblemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Estos están contenidos en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferiblemente de 10 a 250 ppm, referido a la poliamida.

Las propiedades ventajosas se obtienen de forma particular si el cobre se presenta en distribución molecular en la poliamida. Esto se consigue si a la masa de moldeo se añade un concentrado que contiene en forma de una solución sólida homogénea la poliamida, una sal de cobre monovalente y un halógeno alcalino. Un concentrado típico se compone, por ejemplo, de 79 a 95% en peso de poliamida y de 21 a 5% en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de la solución homogénea sólida en cobre se encuentra preferiblemente entre 0,3 y 3, de forma particular entre 0,5 y 2% en peso, referido al peso total de la solución y la relación molar de yoduro de cobre (I) respecto a yoduro de potasio se encuentra entre 1 y 11,5, preferiblemente entre 1 y 5.

Poliamidas adecuadas para el concentrado son homopoliamidas y copoliamidas, de forma particular poliamida 6 y poliamida 6.6.

Estabilizadores preferidos son aminas secundarias aromáticas en cantidades de 0,05 a 3, preferiblemente de 0,5 a 1,5 y de forma particular de 0,5 a 1% en peso, según la fórmula general I:



en la que significan

m, n = 0 ó 1 ,

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

R¹, R² = hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ en posición orto o para, que dado el caso puede estar sustituido con 1 a 3 restos fenilo, halógeno, grupo carboxilo o una sal de metal de transición de este grupo carboxilo, y

R³, R⁴ = hidrógeno o un resto metilo en posición orto o para, si m + n es 1, o un grupo alquilo C₃-C₉ terciario en posición orto o para, que puede estar sustituido dado el caso con 1 a 3 restos fenilo, si m + n es 0 ó 1.

Restos A o B preferidos son átomos de carbono terciario sustituidos simétricamente, siendo especialmente preferido el carbono terciario sustituido con dimetilo. Igualmente se prefieren carbonos terciarios que presenten de 1 a 3 grupos fenilo como sustituyentes.

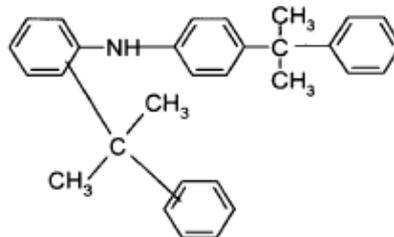
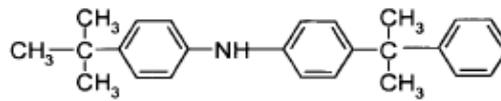
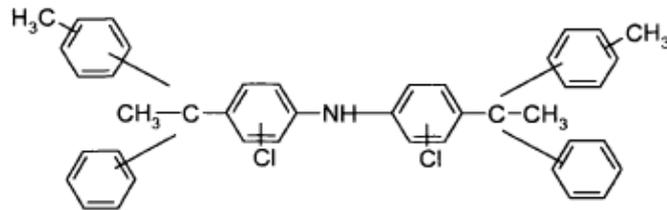
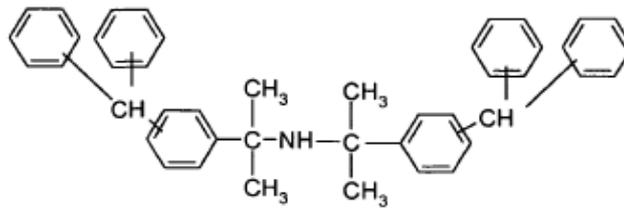
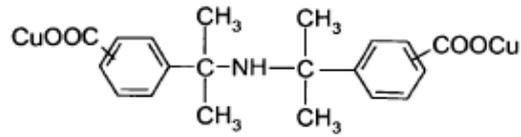
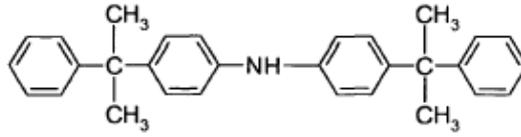
5 Restos R¹ o R² preferidos son para t-butilo o n-butilo sustituido con tetrametilo, en donde los grupos metilo pueden estar reemplazados preferiblemente con 1 a 3 grupos fenilo. Halógenos preferidos son cloro y bromo. Metales de transición son, por ejemplo, aquellos que con R¹ o R² = carboxilo, pueden formar sales de metal de transición.

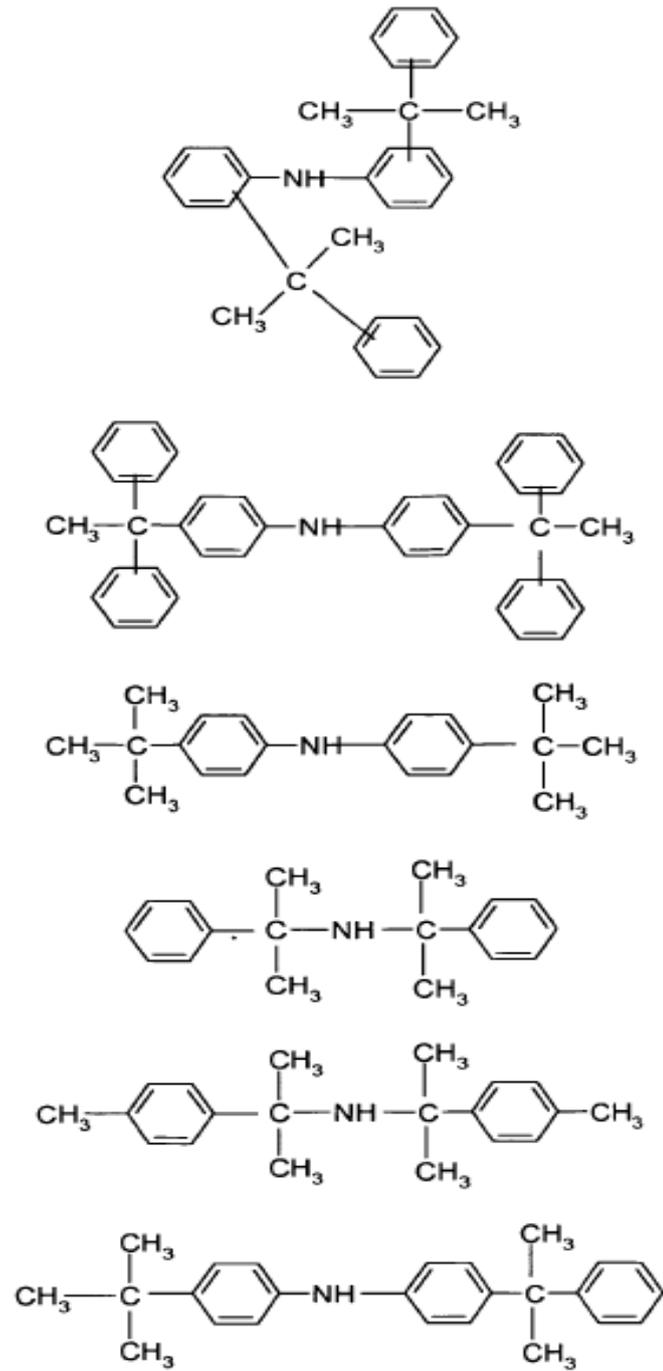
Restos R³ o R⁴ preferidos son, para m + n = 2, hidrógeno, así como para m + n = 0 ó 1, un resto t-butilo en posición orto o para, que puede estar sustituido de forma particular con 1 a 3 restos fenilo.

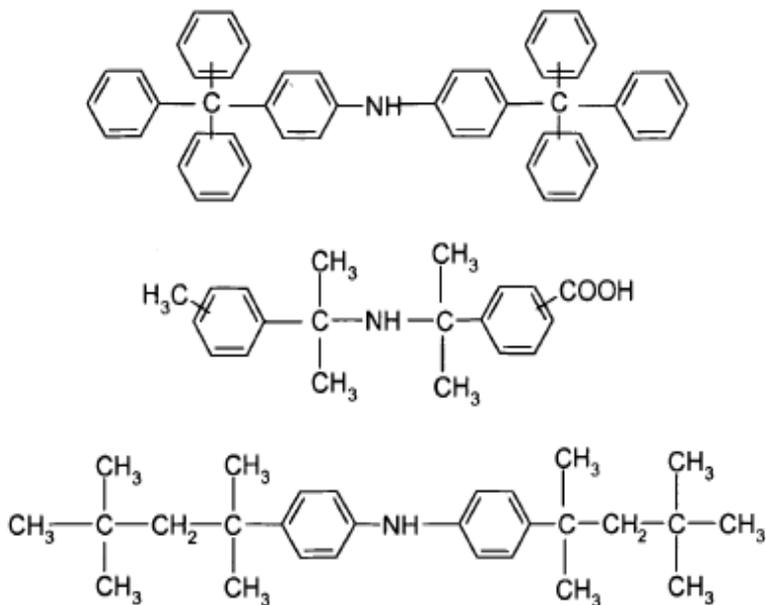
Ejemplos de aminas aromáticas secundarias D) son

- 10 4,4'-Bis(α,α'-terc-octil)difenilamina
 4,4'-Bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina
 4,4'-Bis(α-metilbencihidril)difenilamina
 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)4'-trifenilmetildifenilamina
 4,4'-Bis(α,α-p-trimetilbencil)difenilamina
- 15 2,4,4'-Tris(α,α-dimetilbencil)difenilamina
 2,2'-dibromo,4,4'- bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina
 4,4'-Bis(α,α-dimetilbencil)-2-carboxidifenilaminai-niquel-4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)-difenilamina
 2-sec-Butil-4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina
 4,4'-Bis(α,α-dimetilbencil)-2-(α-metilheptil)difenilamina
- 20 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
 4,4'-Bis(terc-butil)difenilamina así como:

25







La preparación se realiza según los procedimientos descritos en los documentos BE-A 67/05 00 120 y CA-A 9 63 594. Aminas aromáticas secundarias preferidas son difenilamina y sus derivados, que se adquieren como Naugard® (compañía Chemtura) en el mercado.

- 5 Como componente E) adicional pueden contener las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención coadyuvantes de procesamiento habituales como estabilizadores, retardantes de la oxidación, otros agentes contra la descomposición térmica y degradación por luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, agentes de color como colorantes y pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, agentes ignífugos, cauchos en cantidades de hasta 40, preferiblemente de hasta 20% en peso.
- 10 Como ejemplos de retardantes de la oxidación y estabilizadores térmicos son de citar fosfitos y otras aminas (por ejemplo, TAD), hidroquinonas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1% en peso, referido al peso de masas de moldeo termoplásticas.

Como estabilizadores frente a UV, que se usan por lo general en cantidades de hasta 2% en peso, referido a la masa de moldeo, son de citar distintas resorcinas sustituidas, salicatos, benzotriazoles y benzofenonas.

- 15 Se pueden añadir pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramar, óxido de hierro y negro de carbón y/o grafito, además de pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes, como nigrosina y antraquinona como agentes de color.

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

- 20 Como agentes ignífugos son de citar fósforo rojo, agentes ignífugos que contienen P y N, así como sistemas de agente FS halogenados y sus sinergistas.

Como cauchos son de citar copolímeros de etileno, EP y EPDM así como polímeros de núcleo-envuelta.

- 25 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos conocidos, en los que se mezclan los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales como extrusores de tornillo, molinos Brabender o molinos Banbury y a continuación se extruyen. Después de la extrusión se puede enfriar el extruido y triturar. Se pueden premezclar también componentes individuales y luego incorporar las sustancias de partida restantes individualmente y/o igualmente mezcladas. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo general en 230 a 320° C.

- 30 Según una forma de trabajar preferida adicional se pueden mezclar, confeccionar y granular los componentes B) y C) así como D) y dado el caso E) con un prepolímero. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación en gas inerte en continuo o en discontinuo a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

- 35 Las masas de moldeo de uso de acuerdo con la invención se caracterizan por la buena estabilidad frente a fisuración por tensión y corrosión, de forma particular frente a sales, sobre todo frente a CaCl₂ y/o cloruro de cinc o sus soluciones acuosas.

Estos son adecuados para la fabricación de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo. A continuación son de citar algunos ejemplos preferidos: artículos para el hogar, componentes electrónicos, equipos médicos, componentes para vehículos a motor, carcasas de electrodomésticos, carcasas de componentes electrónicos en vehículos a motor, guardabarros, paneles para puertas, portones traseros de automóviles, alerones, conductos de admisión, tanques de agua, depósitos, impulsores y carcasas de ventilador, mangueras, piezas de bombas, cubetas de aceite, soporte de motor, carcasas de herramientas eléctricas, carcasas de componentes electrónicos, sobremoldeo de inyección para componentes electrónicos (por ejemplo, bobinas, platinas, sensores).

Ejemplos

Se usaron los siguientes componentes:

10 Componente a1):

Poliamida 66 con un índice de viscosidad IV de 180 ml/g, medido como solución al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% en peso a 25° C según ISO 307 (se usó Ultramid® A27 E de BASF SE).

Componente a2):

15 Poliamida 6.10 con un índice de viscosidad IV de 144 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 Stabamid® 7030 de Nexis Fiber AG).

Componente B

Fibra de vidrio cortada para PA, diámetro de 10 mic.

Componente C

C/1 Estearato de calcio (para comparación)

20 C/2 Ácido montánico

C/3 Cera de polietileno oxidada (Luwax® OA 5 BASF SE)

Peso molecular (GPC) 5400

Punto de fusión (DIN 51007 D-3418) 102 - 100°C

Punto de goteo (DIN 51801 D-3954) 107 - 113°C

25 Índice de ácido (DIN EN D-1386) 15 - 19 [mg de KOH/g]

Índice de saponificación (DIN EN D-1387) 20 - 30 [mg de KOH/g].

Estabilizador térmico D/1

Difenilamina 4,4-bis(1,1-dimetilbencilo)

D/2

30 Relación molar CuJ/KJ 1:4

Lote de negro de carbono E/1

Lote de negro de carbono con 33% en peso de negro de carbono y 67% en peso de polietileno

Lote de negro E/2

40% en peso de Nigrosin Base SAPL (se usó Nigrosin de la compañía Orient Chemicals) y 60% en peso de PA6

35 Condiciones de procesamiento para composición

Se mezclaron los componentes en un extrusor de dos tornillos (ZSK40) a 290° C (perfil de temperatura plano, caudal 30 kg/h), y se extruyó en un baño de agua, granuló y secó.

Condiciones de procesamiento del moldeo por inyección

40 El granulado seco se procesó en un equipo de moldeo por inyección a 290° C de temperatura de fusión (temperatura del equipo 80° C) dando barras con resalto según la norma ISO (4 mm de grosor) y barras con resalto según la norma ISO con sutura de unión a la mitad de la barra (4 mm de grosor) (barra como para el ensayo de tracción según ISO 527-2/1 A/5).

Ensayo de fisuración por tensión con CaCl₂

- Ensayo de fisuración por tensión con CaCl₂ con barras con resalto según la norma ISO
- Probeta: barra con resalto según la norma ISO (4 mm de grosor)
- 5 - Acondicionamiento previo: barra con resalto tras moldeo por inyección almacenada sumergida en agua a 80° C durante 6 días, luego se seca a 80° C en estufa con flujo de nitrógeno,
- Tras el acondicionamiento previo de la barra con resalto se dispone sobre un patrón de doblado con tensión, de modo que se alcance el 2% de alargamiento de fibras de borde de la barra.

Tratamiento cíclico:

- 10 - Barra con resalto sobre patrón de doblado sumergida en solución de CaCl₂ saturada (a temperatura ambiente) durante 30 minutos
- Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 2 h a 130° C en estufa
- Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 4 h en entorno (a temperatura ambiente)
- Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 17,5 h en climatizador a 50° C y 95% de humedad ambiental.

15 El tratamiento cíclico se repitió cinco veces. Valoración: cantidad de ciclos transcurridos por completo hasta la rotura total de una barra sobre el patrón de doblado.

- Ensayo de fisuración por tensión en CaCl₂ para barras con resalto con sutura de unión.
- Probeta: barra con resalto según la norma ISO (4 mm de grosor)
- 20 - Se tensa la barra con resalto moldeada por inyección sobre un patrón de doblado, de modo que el alargamiento de fibras del borde de la barra alcance el 1%.

Tratamiento cíclico:

- Barra con resalto sobre patrón de doblado sumergida en solución e CaCl₂ saturada (a temperatura ambiente) durante 30 minutos
- Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 2 h a 130° C en estufa
- 25 - Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 4 h en entorno (a temperatura ambiente)
- Barra con resalto sobre patrón de doblado conservada durante 17,5 h en climatizador a 50° C y 95% de humedad ambiental.

El tratamiento cíclico se repitió cinco veces. Valoración: cantidad de ciclos transcurridos por completo hasta la rotura total de una barra sobre el patrón de doblado.

30 Tabla 1: mezcla de PA6.6 y PA6.10 en comparación con PA6.6 puro

Ejemplo	1C	2C	3C	4C
Componente [% en peso]				
a1	67,88	50,92	40,70	33,96
a2	-	16,96	27,18	33,92
B	30,00	30,00	30,00	30,00

(continuación)

Estearato de calcio C/1	0,25	0,25	0,25	0,25
-------------------------	------	------	------	------

ES 2 472 457 T3

Estabilizador térmico D/1	0,70	0,70	0,70	0,70
E/1	0,67	0,67	0,67	0,67
E/2	0,50	0,50	0,50	0,50
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Ensayo de CaCl ₂ (cantidad total de barras rotas hasta la finalización del ciclo en cuestión) (en total usadas 5 barras por material) (ensayo con barras de tracción convencionales)				
1º Ciclo	5	5	0	0
2º Ciclo	-	-	0	0
3º Ciclo	-	-	0	0
4º Ciclo	-	-	0	0
5º Ciclo	-	-	0	0

Tabla 2: mezclas estabilizadas con Cu de PA6.6 y PA6.10 en comparación con mezclas no estabilizadas con Cu

Ejemplo	5C	6C
Componente [% en peso]		
a/1	34,29	34,16
a/2	34,29	34,15
B	30,00	30,00
C/1	0,25	0,25
D/2	-	0,27
E/1	0,67	0,67
E/2	0,50	0,50
Cantidad total	100,00	100,00
Ensayo de CaCl ₂ (cantidad total de barras rotas hasta la finalización del ciclo en cuestión) (en total usadas 5 barras por material) (ensayo con barras de tracción convencionales)		
1º Ciclo	0	0
2º Ciclo	4	3
3º Ciclo	4	4
4º Ciclo	4	4
5º Ciclo	5	4

ES 2 472 457 T3

Tabla 3:

Ejemplo	7C	8C	1	2
Componente [% en peso]				
a/1	40,70	40,70	40,70	40,70
a/2	27,13	26,5	27,13	27,13
B	30,00	30,00	30,00	30,00
C/1	0,30	0,93	-	-
C/2	-	-	-	0,30
C/3	-	-	0,30	-
D/1	0,70	0,70	0,70	0,70
E/1	0,67	0,67	0,67	0,67
E/2	0,50	0,50	0,50	0,50
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Ensayo de CaCl ₂ (cantidad total de barras rotas hasta la finalización del ciclo en cuestión) (en total usadas 5 barras por material) (ensayo con barras de tracción convencionales)				
1 ^{er} Ciclo	1	5	2	2
2 ^o Ciclo	5	-	2	3
3 ^o Ciclo	-	-	2	4
4 ^o Ciclo	-	-	5	4
5 ^o Ciclo	-	-	5	4

REIVINDICACIONES

1. Uso de masas de moldeo termoplásticas, que contienen
- A) de 10 a 98,8% en peso de una mezcla constituida por
- 5 a1) de 40 a 70% en peso de poliamida 6.6 o poliamida 4.6 o poliamida 6 o sus mezclas,
a2) de 30 a 60% en peso de una poliamida con una relación de metileno a grupos amida de 7 a 12,
- B) de 1 a 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas,
- C) de 0,05 a 3% en peso de un agente lubricante sin iones,
- D) de 0,05 a 3% en peso de un estabilizador térmico,
- 10 E) de 0 a 40% en peso de otros aditivos,
- siendo la suma de los porcentajes en peso A) a E) así como de a1) y a2) 100%, para la fabricación de piezas de moldeo resistentes a la fisuración por tensión y a la corrosión.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que las masas de moldeo termoplásticas se utilizan para la fabricación de cuerpos de moldeo que son resistentes frente a CaCl_2 y/o cloruro de cinc o sus soluciones acuosas.
- 15 3. Uso según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los componentes están contenidos en las masas de moldeo
- a1) en cantidades de 60 a 50% en peso y
- a2) en cantidades de 40 a 50% en peso
- referidas a 100% de A).
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente C) es una cera de poliolefina oxidada o un ácido graso superior con 10 a 44 átomos de C.
- 20 5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente D) está constituido por CuI/KI en la relación molar de 1:4.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente D) está constituido por una amina secundaria aromática.
- 25 7. Cuerpos de moldeo, fibras, láminas que se obtienen a partir de las masas de moldeo que se pueden usar según las reivindicaciones 1 a 6.
8. Cuerpos de moldeo según la reivindicación 7, utilizándose estos como artículos para el hogar, componentes electrónicos, equipos médicos, componentes para vehículos a motor, carcasas de electrodomésticos, carcasas de componentes electrónicos en vehículos a motor, guardabarros, paneles para puertas, portones traseros de automóviles, alerones, conductos de admisión, tanques de agua, depósitos, impulsores y carcasas de ventilador, mangueras, piezas de bombas, cubetas de aceite, soporte de motor, carcasas de herramientas eléctricas, carcasas de componentes electrónicos, sobremoldeo de inyección de componentes electrónicos (por ejemplo, bobinas, platinas, sensores).
- 30