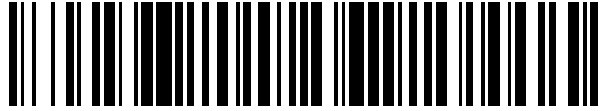


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 528**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2012 E 12700198 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2665777**

54 Título: **Poliamidas estables a la hidrólisis**

30 Prioridad:

18.01.2011 EP 11151297

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRUSTY, MANORANJAN;
LANGE, ARNO;
GABRIEL, CLAUS y
SCHEIBITZ, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 526 528 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 estables a la hidrólisis

La invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen

A) de 10 a 99,9% en peso de una poliamida termoplástica

5 B) de 0,1 a 20% en peso de un terpolimerizado que se puede obtener mediante copolimerización de

(B1) de 5 a 60% en peso de al menos una olefina con déficit de electrones,

(B2) de 5 a 85% en peso de al menos un homopolimerizado o copolimerizado de isobuteno con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 500.000 y

10 (B3) de 5 a 60% en peso de al menos un alcoxivinilsilano, dando la suma del % en peso de los componentes (B1), (B2) y (B3) respectivamente 100% en peso,

C) de 0 a 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas o sus mezclas,

D) de 0 a 50% en peso de otros aditivos,

dando la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) 100%.

15 Adicionalmente la invención se refiere al uso de masas de moldeo 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 que se obtienen a este respecto.

Se sabe que las poliamidas procesables termoplásticamente poseen la capacidad de absorber agua. A este respecto se pueden reducir sin embargo la resistencia y rigidez de los productos hasta el 50%.

20 Ejemplos de estabilizantes frente a la hidrólisis son, entre otros, los compuestos de fenol, como se desprende de los documentos EP-A 112 542, EP-A 224 847, EP-A 240 887 y DE-A 4120 661.

Son desventajosos en estas sustancias de bajo peso molecular la volatilidad (toxicológicamente no deseada) y la formación de depósitos en molde en el procesamiento así como una menor resistencia a la deformación térmica.

En las EP más recientes (referencias 101 755 19.7) se proponen procedimientos para la preparación de terpolimerizados B) además de aplicaciones, que son diferentes a los de acuerdo con la invención.

25 La presente invención se basa por tanto en el objetivo de proporcionar masas de moldeo de poliamida termoplásticas que presenten una mejor WAB y una buena superficie tras almacenamiento con hidrólisis así como buenas propiedades mecánicas.

En consecuencia se encontraron las masas de moldeo definidas al comienzo. Se desprenden de las reivindicaciones subordinadas formas de realización preferidas.

30 Como componente A) las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen de 10 a 99,9, preferiblemente de 20 a 98 y de forma particular de 25 a 94% en peso de al menos una poliamida.

Las poliamidas de las masas de moldeo de acuerdo con la invención presentan por lo general un índice de viscosidad de 90 a 350, preferiblemente de 110 a 240 ml/g, determinado en una solución al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% en peso a 25° C según ISO 307.

35 Se prefieren resinas semicristalinas o amorfas con un peso molecular (valor medio ponderado) de al menos 5.000, como se describen por ejemplo en los documentos de patente americana 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.

40 Ejemplos de estas son poliamidas que se derivan de lactamas con 7 a 13 miembros de anillo como policaprolactama, policaprilactama y polilaurilactama así como poliamidas que se obtienen mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

Como ácidos dicarboxílicos se pueden usar ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12, de forma particular 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí son de citar solo ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico como ácidos.

45 Como diaminas son adecuadas de forma especial alcanodiaminas con 6 a 12, de forma particular 6 a 8 átomos de carbono así como m-xililendiamina (por ejemplo, Ultramid® X17 de BASF SE, una relación molar 1:1 de MXDA con ácido adípico), di-(4-aminofenil)metano, di-(4-amino-ciclohexil)-metano, 2,2-di-(4-aminofenil)-propano, 2,2-di-(4-aminociclohexil)-propano o 1,5-diamino-2-metil-pentano.

Poliámidas preferidas son poli(amida de ácido hexametilendipico), poli(amida de ácido hexametilensebácico) y policaprolactama así como copoliámidas 6/66, de forma particular con una proporción de 5 a 95% en peso de unidades de caprolactama (por ejemplo, Ultramid® C31 der BASF SE).

5 Adicionalmente poliámidas adecuadas se pueden obtener de ω -aminoalquilnitrilos como, por ejemplo, aminocapronitrilo (PA 6) y adipodinitrilo con hexametildiamina (PA 66) mediante la denominada polimerización directa en presencia de agua como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 10313681, EP-A 1 198491 y EP 922065.

10 Además son de citar también poliámidas que se pueden obtener, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (poliámida 4,6). Se describen procedimientos de preparación para poliámidas de esta estructura, por ejemplo, en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524.

Adicionalmente son adecuadas poliámidas que se pueden obtener mediante copolimerización de dos o varios de los monómeros citados previamente, o mezclas de varias poliámidas, en las que la relación de mezcla es discrecional. Se prefieren especialmente mezclas de poliámida 66 con otras poliámidas, de forma particular copoliámidas 6/66.

15 Adicionalmente se han evidenciado ventajosas aquellas copoliámidas parcialmente aromáticas como PA 6/6T y PA 66/6T, cuyo contenido en triamina es menor de 0,5, preferiblemente menor de 0,3% en peso (véase el documento EP-A 299 444). Otras poliámidas resistentes a alta temperatura se conocen del documento EP-A 19 94 075 (PA 6T/6I/MXD6).

20 La preparación de copoliámidas parcialmente aromáticas preferidas con bajo contenido en triamina se puede realizar según el procedimiento descrito en los documentos EP-A 129 195 y 129 196.

La lista siguiente no excluyente contiene las poliámidas A) citadas así como otras en el sentido de la invención y los monómeros que contienen.

Polímeros AB:

	PA 4	Pirrolidona
25	PA 6	ϵ -Caprolactama
	PA 7	Etanolactama
	PA 8	Caprillactama
	PA 9	Ácido 9-aminopelargónico
	PA 11	Ácido 11-aminoundecanoico
30	PA 12	Laurillactama

Polímeros AA/BB

	PA 46	Tetrametilendiamina, ácido adípico
	PA 66	Hexametildiamina, ácido adípico
	PA 69	Hexametildiamina, ácido azelaico
35	PA 610	Hexametildiamina, ácido sebácico
	PA 612	Hexametildiamina, ácido decanodicarboxílico
	PA 613	Hexametildiamina, ácido undecanodicarboxílico
	PA 1212	1,12-Dodecandiamina, ácido decanodicarboxílico
	PA 1313	1,13-Diaminotridecano, ácido undecanodicarboxílico
40	PA 6T	Hexametildiamina, ácido tereftálico
	PA 9T	1,9-Nonandiamina, ácido tereftálico
	PA MXD6	m-Xililendiamina, ácido adípico
	PA 61	Hexametildiamina, ácido isoftálico

	PA 6-3-T	Trimetilhexametildiamina, ácido tereftálico
	PA 6/6T	(véase PA 6 y PA 6T)
	PA 6/66	(véase PA 6 y PA 66)
	PA 6/12	(véase PA 6 y PA 12)
5	PA 66/6/610	(véase PA 66, PA 6 y PA 610)
	PA 6I/6T	(véase PA 6I y PA 6T)
	PA PACM 12	Diaminodieciclohexilmetano, laurilactama
	PA 6I/6T/PACM	como PA 6I/6T + diaminodieciclohexilmetano
	PA 12/MACMI	Laurilactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido isoftálico
10	PA 12/MACMT	Laurilactama, dimetil-diaminodieciclohexilmetano, ácido tereftálico
	PA PDA-T	Fenilendiamina, ácido tereftálico

Como componente B) las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen de 0,1 a 20, preferiblemente de 0,1 a 10 y de forma particular de 0,2 a 5% en peso de un terpolimerizado B) según la reivindicación 1.

15 Como componente (B1) se usan normalmente aquellas olefinas como monómeros que portan en la posición α respecto al enlace doble olefínico uno o varios sustituyentes que retiran electrones, que reducen (por ejemplo, sobre la conjugación de los sistemas de electrones π) la densidad de electrones del enlace doble olefínico. En una forma de realización preferida la al menos una olefina con déficit de electrones del componente (B) porta en su enlace doble olefínico al menos uno, de forma particular uno o dos, sustituyentes que retiran electrones seleccionados del grupo de -CO- (carbonilo), ciano (-CN), nitro (-NO₂) y sulfuro (-SO₂). El grupo -CO- es a este respecto por lo general una función ceto, una función aldehído o sobre todo una función carboxilo en forma, por ejemplo, de un ácido carboxílico libre, un éster de ácido carboxílico, una amida de ácido carboxílico, una imida de ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico cíclico o no cíclico. El grupo -SO₂- es a este respecto por lo general componente de una función sulfónica, un ácido sulfónico, un éster de ácido sulfónico, de una amida de ácido sulfónico o una imida de ácido sulfónico.

25 Ejemplos típicos de olefinas con déficit de electrones de este tipo de componente (B1) son ácido acrílico, sus ésteres como acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de n-butilo, sus amidas y sus imidas, acrilonitrilo, ácido metacrílico, sus ésteres como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, o metacrilato de n-butilo, sus amidas y sus imidas, metacrilonitrilo, ácido maleico, sus mono- y diésteres como maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de monoetilo o maleato de dietilo, sus mono- y diamidas, sus imidas, sus mono- y dinitrilo así como ácido fumárico, sus mono- y diésteres como fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, fumarato de monoetilo o fumarato de dietilo, sus mono- y diamidas y sus mono- y dinitrilo. Como restos de alcohol de ésteres y como posibles sustituyentes en las amidas e imidas citadas se tienen en cuenta principalmente restos alquilo C₁ a C₂₀. Se pueden usar también mezclas de las olefinas con déficit de electrones citadas como componente (B1).

35 Se prefiere con muy especial preferencia un terpolimerizado que se pueda obtener de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico C₄ a C₆ monoetilénicamente insaturado como componente (B1). Se tienen en cuenta aquí de forma particular los anhídridos que presentan una estructura cíclica de ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido metilénmalónico, ácido citracónico y sobre todo ácido maleico.

40 Para influir en propiedades como la solubilidad, se puede usar un componente (B2). Como componente (B2) se usan normalmente aquellas olefinas como monómeros que portan en la posición α respecto al enlace doble olefínico solo átomos de carbono sin sustituyentes que retiren electrones, y/o átomos de hidrógeno. La densidad de electrones del enlace doble olefínico no se reduce aquí como en el componente (B1) mediante una conjugación con un sistema de electrones π de un grupo carbonilo (-CO), ciano (-CN), nitro (-NO₂) o sulfuro (-SO₂). Las olefinas del componente (B2) se tratan de homo- o copolimerizados de isobuteno.

45 La preparación de poliisobuteno mediante polimerización de isobuteno con ácidos de Lewis como tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro o tetracloruro de titanio como catalizadores se conoce desde hace tiempo. Según la temperatura de reacción, catalizador y pureza del isobuteno usado se obtiene poliisobuteno de bajo peso molecular, peso molecular medio o alto peso molecular. Se encuentra una recapitulación de los procedimientos para la preparación de poliisobuteno también en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A 21, 1992, páginas 555 a 561. Kennedy e Ivan describen en "Carbocationic Macromolecular Engineering", editorial Hanser, 1991, otros procedimientos (polimerización en vivo) para la preparación de poliisobuteno. Además de los homopolimerizados de isobuteno puros son de importancia también copolimerizados de isobuteno como componente (B2).

La forma de realización de la presente invención es un terpolimerizado que se puede obtener a partir de un homo- o copolimerizado de isobuteno con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 500.000, preferiblemente de 120 a 50.000, de forma particular de 350 a 20.000, sobre todo de 500 a 2500, como componente (B2). Con el término "homopolimerizado de isobuteno" se encuentran en el marco de la presente invención también isobuteno oligomérico, como dimérico, trimérico, tetramérico, pentamérico, hexamérico y heptamérico.

Como homo- o copolimerizado de isobuteno se puede usar principalmente cualquier poliisobuteno habitual y que se pueda adquirir comercialmente. Poliisobutenos habituales y que se pueden adquirir comercialmente son en su mayor parte homopolimerizados de isobuteno o copolimerizados de isobuteno con una proporción predominante de unidades de isobuteno $[-CH_2-C(CH_3)_2-]$. Preferiblemente se usa un denominado poliisobuteno "reactivo". El poliisobuteno "reactivo" se diferencia de los poliisobutenos "de baja reactividad" por un mayor contenido en enlaces dobles dispuestos terminalmente. De este modo los poliisobutenos reactivos contienen al menos 50% en moles, referido a la cantidad total de unidades de macromolécula de poliisobuteno, de tales enlaces dobles dispuestos terminalmente. Son especialmente preferidos poliisobutenos con al menos 60% en moles y de forma particular con al menos 80% en moles, referido a la cantidad total de enlaces dobles dispuestos terminalmente en unidades de macromolécula de poliisobuteno. Los enlaces dobles dispuestos terminalmente pueden tratarse tanto de enlaces dobles de vinilo $[-CH=C(CH_3)_2]$ (β -olefina) como también de enlaces dobles de vinilideno $[-CH-C(=CH_2)-CH_3]$ (α -olefina).

Una forma de realización preferida de la presente invención es un terpolimerizado que se puede obtener a partir de un homo- o copolimerizado de isobuteno con un contenido en enlaces dobles de vinilideno terminales de al menos 60%, de forma particular de al menos 80% en moles, como componente (B2).

Se usan en la mayor parte de los casos homo- o copolimerizados de isobuteno que presentan esqueletos poliméricos uniformes o sobre todo uniformes. Por estos se entiende en el marco de la presente invención normalmente aquellos polimerizados que están constituidos por al menos 85% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso y de forma particular al menos 95% en peso de unidades de isobuteno $[-CH_2-C(CH_3)_2-]$.

Adicionalmente los homo- o copolimerizados de isobuteno usados como componente (B2) presentan normalmente un índice de polidispersidad (PDI) de 1,05 a 10, de forma particular de 1,05 a 4, sobre todo de 1,05 a 2,0. Por polidispersidad se entiende los cocientes de peso molecular M_w medio ponderado y peso molecular M_w medio numérico ($PDI = M_w/M_n$).

Por homo- y copolimerizados de isobuteno se entiende en el marco de la presente invención también todos los polimerizados que se pueden obtener mediante polimerización catiónica o catiónica viva, que contienen preferiblemente al menos 60% en peso de isobuteno, con especial preferencia al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y sobre todo al menos 95% en peso de isobuteno. Además estos polimerizados pueden contener monopolimerizados otros isómeros de buteno como 1- ó 2-buteno así como monómeros insaturados olefínicos distintos de estos, que son copolimerizables con isobuteno en condiciones de polimerización catiónicas.

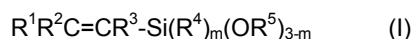
Como sustancias de uso de isobuteno para la preparación de homo- o copolimerizados de isobuteno, que pueden servir como materiales de partida para la presente invención, son adecuados correspondientemente tanto el propio isobuteno como también corrientes de hidrocarburos C4 que contengan isobuteno, por ejemplo, refinados C4, fracciones C4 de la deshidrogenación de isobuteno, fracciones C4 de craqueos de vapor, craqueos FCC ("Fluid Catalyzed Cracking, craqueo catalizado por fluido"), en tanto estén liberados en gran medida de 1,3-butadieno ahí contenido. Corrientes de hidrocarburos C4 especialmente adecuadas contienen por lo general menos de 500 ppm, preferiblemente menos de 200 ppm de butadieno. Cuando se usan fracciones C4 como material de uso los hidrocarburos distintos de isobuteno pueden asumir el papel de un disolvente inerte.

Como monómeros copolimerizables en condiciones de polimerización catiónicas para polimerizados de isobuteno se tienen en cuenta compuestos aromáticos de vinilo como estireno y α -metilestireno, alquil C₁ a C₄-estirenos como 2-, 3- y 4-metilestireno así como 4-terc-butilestireno, isolefinas con 5 a 10 átomos de C como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etil-penteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1.

Como componente (B2) son poliisobutenos adecuados todos los homo- o copolimerizados de isobuteno que se pueden obtener mediante polimerización habitual catiónica o catiónica viviente. Se prefieren sin embargo lo denominados poliisobutenos "reactivos" que se describieron previamente.

Poliisobutenos comercialmente disponibles y adecuados como componente (B2) son, por ejemplo, las marcas Glissopal® de BASF SE como Glissopal 550, Glissopal 1000 y Glissopal 2300 (en donde las marcas Glissopal representan poliisobutenos reactivos) así como las marcas Oppanol® de BASF SE como Oppanol B10, B12 y B15.

Como alcoxivinilsilanos son adecuados para el componente monómero (B3) preferiblemente compuestos con la fórmula general I



en la que m designa el número 0, 1 ó 2, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o distintos y representan restos alquilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₅ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₂₀, pudiendo significar R¹, R², R³ y R⁴ también hidrógeno.

5 A título de aclaración de la presente invención, de forma particular para la especificación de los componentes (B1) y (B3), la expresión "alquilo C₁ a C₂₀" comprende grupos alquilo de cadena lineal o ramificada correspondientes. Preferiblemente se trata a este respecto de grupos alquilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificada, de forma particular grupos alquilo C₁-C₈ y sobre todo grupos alquilo C₁ a C₄. Ejemplos de tales grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetil-propilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetil-propilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-di-metilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetil-propilo, 1-etil-butilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, n-nonilo y n-decilo.

10 Adicionalmente son adecuados como tales restos alquilo también restos hidrocarbilo análogos que están interrumpidos por heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno o pueden presentar incorporados anillos aromáticos o heterocíclicos.

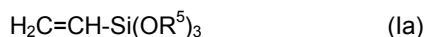
15 La expresión "cicloalquilo C₆ a C₂₀" comprende en el sentido de la presente invención grupos cicloalquilo tanto no sustituidos como también sustituidos, preferiblemente grupos cicloalquilo C₅ a C₇ como ciclohexilo, cicloheptilo. Estos pueden portar en caso de una sustitución 1, 2, 3, 4 ó 5, preferiblemente 1, 2 ó 3 sustituyentes. Estos sustituyentes son entonces normalmente los restos alquilo anteriormente citados.

20 La expresión "arilo C₆ a C₂₀" comprende en el sentido de la presente invención restos aromáticos tanto no sustituidos como también sustituidos como fenilo, o-, m- o p-tolilo, xililo o naftilo. Sustituyentes que aparecen aquí son normalmente los restos alquilo anteriormente citados.

La expresión "aralquilo C₇ a C₂₀" comprende en el sentido de la presente invención grupos alquilo sustituidos con restos aromáticos como bencilo, o-, m- o p-metilbencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo o 4-fenilbutilo.

25 Los alcoxivinilsilanos del componente de monómero (B3) portan además del resto vinilo dado el caso sustituido con R¹, R² y/o R³ con un enlace doble etilénico que puede polimerizarse, uno, dos o tres restos -OR⁵, que son preferiblemente restos alquilo C₁ a C₂₀, de forma particular restos alquilo C₁ a C₈, sobre todo restos alquilo C₁ a C₄, que pueden ser iguales o distintos, en los que las valencias sobrantes, todavía libres del átomo de silicio, si se da el caso, están cubiertas con alquilo C₁ a C₄, cicloalquilo C₅ a C₇, fenilo y/o hidrógeno como sustituyentes R⁴.

30 En una forma de realización preferida el terpolimerizado de acuerdo con la invención se puede obtener a partir de al menos de un trialcoxivinilsilano de fórmula general la



en la que los tres restos alcoxi son iguales y R⁵ presenta el significado anteriormente citado, como componente (B3).

35 Representantes especialmente preferidos de los compuestos la son tri(alquilo C₁ a C₂₀)-vinilsilanos, de forma particular tri-(alquilo C₁ a C₈)-vinilsilanos, sobre todo tri-(alquilo C₁ a C₄)-vinilsilanos, en los que la expresión "alquilo" presenta el significado citado anteriormente de restos alquilo C₁ a C₂₀ así como restos hidrocarbilo análogos, que pueden estar interrumpidos con heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno o pueden presentar incorporados restos aromáticos o heterocíclicos.

40 Ejemplos típicos de compuestos de fórmula general I son viniltrimetoxisilano, vinytrietoxisilano, viniltripropoxisilano, viniltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, vinil-tris(β-metoxietoxi)silano, vinilmetildietoxisilano, viniletildimetoxisilano, vinilciclohexildimetoxisilano, vinilfenildimetoxisilano, vinildimetilmonoetoxisilano y vinilmetilfenilmonoetoxisilano.

Preferiblemente el terpolimerizado de acuerdo con la invención se puede obtener mediante copolimerización de

(B1) de 5 a 60% en peso, de forma particular de 10 a 40% en peso, de al menos una olefina con déficit de electrones,

45 (B2) de 5 a 80% en peso, de forma particular de 15 a 70% en peso, de al menos un homo- o copolimerizado de isobuteno según la reivindicación 1, y

(B3) de 5 a 60% en peso, de forma particular de 15 a 50% en peso, de al menos un alcoxivinilsilano,

dando la suma del % en peso de los componentes (B1), (B2) y (B3) respectivamente 100% en peso.

De forma particular el terpolimerizado de acuerdo con la invención se puede obtener mediante copolimerización de

50 (B1) de 5 a 60% en peso, de forma particular de 10 a 40% en peso, de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico C₄ a C₆ monoetilénicamente insaturado,

(B2) de 5 a 80% en peso, de forma particular de 15 a 70% en peso, de un homo- o copolimerizado de isobuteno con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 500.000, y

(B3) de 5 a 60% en peso, de forma particular de 15 a 50% en peso, de al menos un alcoxivinilsilano, dando la suma del % en peso de los componentes (B1), (B2) y (B3) 100% en peso.

5 En una forma de realización preferida el terpolimerizado de acuerdo con la invención presenta una estructura esencialmente alternante. A este respecto cambia en la cadena de polímero normalmente una unidad de monómero (B1) respectivamente con una unidad de monómero (B2) o con una unidad de monómero (B3). En tanto se encuentren presentes, la unidad de monómero (B2) y (B3) se encuentran a este respecto distribuidas preferiblemente aleatoriamente. A este respecto las unidades de monómero (B1) están con la suma de (B2) y (B3)

10 en la mayor parte de los casos en una relación de 0,9 a 1,1 hasta 1,1 a 0,9.

En otra forma de realización las unidades de monómero pueden estar distribuidas aleatoriamente. Entonces las olefinas con déficit de electrones (B1) pueden estar presentes en exceso, estando las unidades de monómero (B1) con la suma de (B2) y (B3) en una relación de más de 1,1 a 0,9 hasta 1,5 a 0,5. Además las olefinas con déficit de electrones (B1) pueden presentarse también en defecto, estando las unidades de monómero (B1) con la suma de

15 (B2) y (B3) en una relación de menos de 0,9 a 1,1 hasta 0,5 a 1,5.

El terpolimerizado de acuerdo con la invención presenta por lo general un peso molecular medio numérico M_n de 500 bis 2.000.000, de forma particular de 750 a 200.000, sobre todo de 1000 a 75.000 (determinado mediante ultracentrífuga analítica).

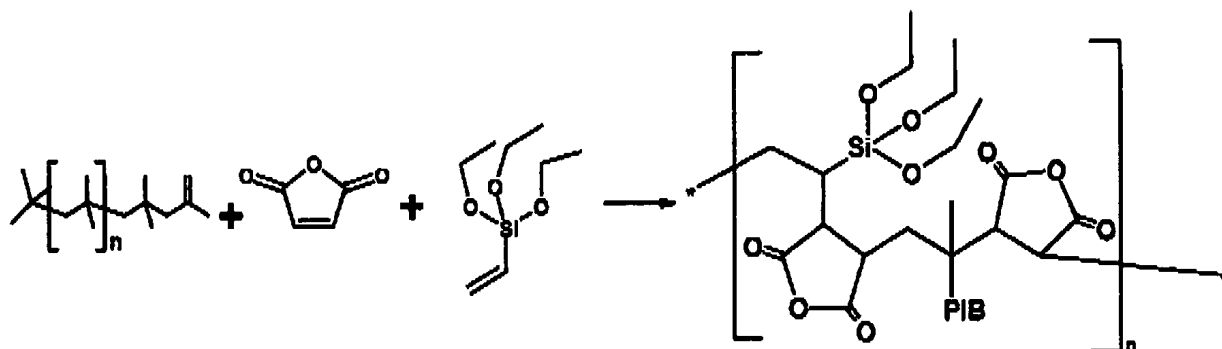
El terpolimerizado de acuerdo con la invención presenta por lo general un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 15, de forma particular de 2,0 a 12, sobre todo de 2,5 a 8.

20

El terpolimerizado de acuerdo con la invención puede –según cada contenido en unidades de monómero del componente (B2)– presentarse como resina frágil [principalmente con bajos contenidos en (B2)], como aceite viscoso o resina blanda [principalmente con altos contenidos en (B2)].

El siguiente esquema de fórmulas aclarará a modo de ejemplo la formación de un representante típico del terpolimerizado de acuerdo con la invención (n = número inferior a 2 de unidades de isobuteno en el poliisobuteno usado; PIB = estructura residual de la unidad de poliisobuteno):

25



El componente B) de acuerdo con la invención se puede obtener mediante un procedimiento que se caracteriza porque los componentes (B1), (B2) y (B3) se copolimerizan en masa, en solución o en suspensión entre sí por radicales.

30

Los procedimientos de polimerización en masa, solución y suspensión por radicales son de sobra conocidos por el especialista en la técnica y por tanto no requieren aquí mayor explicación. A modo de ejemplo se hace referencia a la bibliografía sinopsis como Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, editorial G. Thieme, tomo 14 y tomo complementario E20, y a la bibliografía original ahí citada. Se citan en las páginas 15 a 73 del tomo E20

35 iniciadores químicos para la polimerización por radicales y en las páginas 74 a 93 del mismo tomo se describe el desencadenamiento de una polimerización con radiación de alta energía. Se da un resumen adicional al respecto en Handbook of Polymer Synthesis, 2ª edición, publicado en 2005 en la editorial Marcel Dekker. A continuación se reivindicarán aquellos parámetros de procedimiento que pueden ser críticos para la realización de la polimerización en masa, solución o suspensión por radicales de los componentes (B1), (B2) y (B3) para el terpolimerizado (B) de acuerdo con la invención.

40

En todos los procedimientos de polimerización citados se trabaja por lo general con exclusión de oxígeno, preferiblemente en una corriente de nitrógeno. Se conduce la polimerización normalmente a temperaturas de 0 a 150° C, de forma particular de 20 a 130° C, sobre todo de 40 a 120° C, y a una presión de 50 a 1000 kPa, de forma particular de 07 a 130 kPa. La polimerización se puede llevar a cabo en continuo o en discontinuo. En el

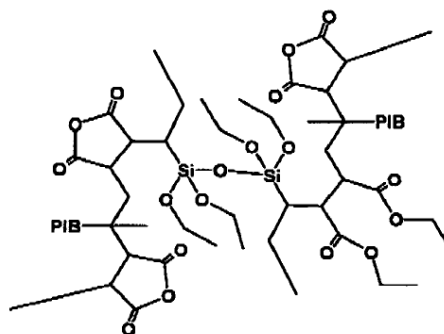
45 procedimiento de polimerización en solución y en suspensión se usa normalmente un disolvente no reactivo en las

condiciones de polimerización, por ejemplo, un hidrocarburo como tolueno o xileno, un hidrocarburo halogenado como diclorometano o una mezcla de estos como disolvente o agente de suspensión. En otra variante se usandisolventes (también en mezcla) escogidos, que pueden reaccionar en las condiciones de polimerización (por ejemplo, cetonas como acetona o butanona), para interrumpir las cadenas de radicales y así ajustar el peso molecular.

A este respecto son iniciadores de polimerización adecuados, por ejemplo, compuestos de peróxido como peroxibenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, peretilhexanoato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, peroxidicarbonato de diacetilo o peroxidicarbonato de dicitlohexilo o compuestos azo como 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Estos iniciadores de polimerización se pueden usar solos o en mezcla unos con otros. La polimerización se puede conseguir también mediante radiación, por ejemplo mediante luz ultravioleta, mediante radiación gamma o por láser.

Adicionalmente el componente (B) de acuerdo con la invención como producto resultante del terpolimerizado de acuerdo con la invención puede ser también un terpolimerizado reticulado térmicamente, que se puede obtener mediante calentamiento del terpolimerizado (B) de acuerdo con la invención a temperaturas superiores a 80° C (por ejemplo de 100° C a 120° C o de 120° C a 150° C) durante al menos 10 minutos. A este respecto no se escinde cantidad alguna reseñable de alcohol y la reticulación se realiza por lo general sobre todo mediante configuración de puentes de Si-O-Si; grupos alcoxi posiblemente escindidos son recogidos por las agrupaciones de anhídrido de ácido dicarboxílico, que se abren en el anillo a este respecto dando agrupaciones de carboxilato. Debido a que no se necesita agua en esta etapa puede ser ventajosa la exclusión de humedad.

El esquema de fórmulas siguiente aclarará a modo de ejemplo una estructura típica de un terpolimerizado reticulado térmicamente (PIB = estructura residual de la unidad de polisobuteno):

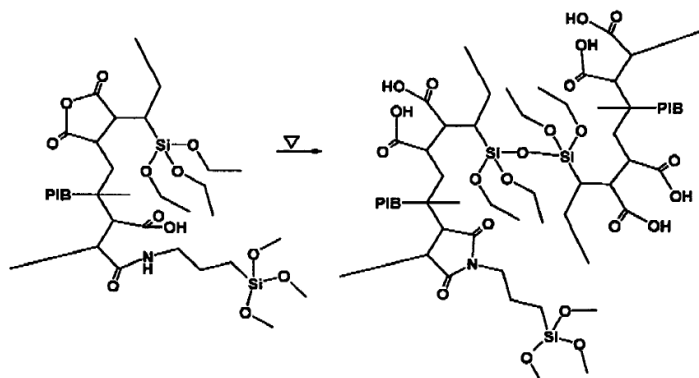


Adicionalmente se puede usar como (B) un producto resultante del terpolimerizado de acuerdo con la invención, que se puede obtener mediante reacción del terpolimerizado de acuerdo con la invención con alcoholes mono- o polihidroxílicos y/o aminas mono- o polifuncionales. Los alcoholes y aminas se ponen en contacto, por ejemplo, mediante la fase gas o en forma líquida mediante humectación o pulverización en cantidades casi siempre bajas correspondientes con el terpolimerizado de acuerdo con la invención; se pueden poner en contacto los alcoholes o aminas también con una solución del terpolimerizado de acuerdo con la invención en un disolvente inerte como tolueno y hacerlo reaccionar. La duración de la reacción es a este respecto de algunos minutos a algunos días y se lleva a cabo con aminas normalmente a temperaturas de 10° C a 60° C, mientras que en el caso de alcoholes va bien un intervalo de 50° C a 120° C. A este respecto por lo general no se produce todavía la reticulación mediante formación de puentes de Si-O-Si. Como alcoholes se pueden usar a este respecto, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, iso-propanol, terc-butanol, metoxietanol, etilenglicol o glicerina, como aminas se pueden usar por ejemplo monobutilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, etilendiamina, 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina o también alcanolaminas como trietanolamina o trisopropanolamina. Los alcoholes y aminas pueden contener también otras agrupaciones funcionales como grupos siloxano para la modificación adicional del polimerizado. Ejemplos de estos son 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminoetil-trietoxisilano y 3-aminopropiltrimetoxisilano.

Igualmente se pueden usar poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) en un intervalo de peso molecular de 200 a 10.000. En un caso las cadenas de polímero son difuncionales, es decir en ambos extremos están terminadas con un grupo -OH o grupo -NH₂, siendo el polímero difuncional. En otro caso un extremo está eterificado, representando R-O- (en el que R representa un resto hidrocarburo discrecional) entonces un extremo de cadena, pudiendo ser el otro extremo -OH o -NH₂, siendo estos polímeros monofuncionales.

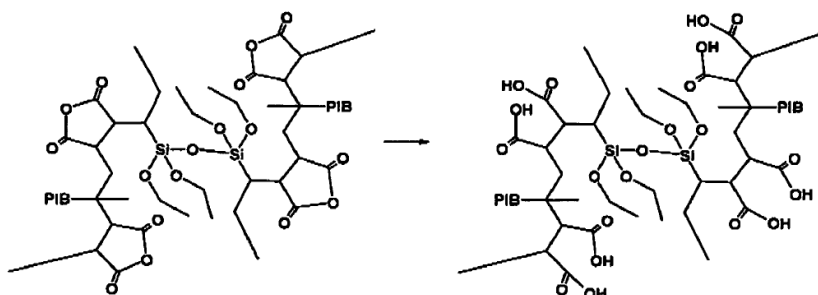
La reacción de aminas y alcoholes monofuncionales (monoaminas y monoalcoholes) discurre en primer lugar esencialmente sin reticulación, ya que en solución no aparece amarilleamiento ni precipitaciones. Mediante calentamiento prolongado por ejemplo durante 1 a 3 ó 2 a 8 horas a altas temperaturas, por ejemplo, de 50° C a 90° C o de 70° C a 150° C, puede tener lugar como reacción secundaria también un reticulación con formación de enlaces Si-O-Si. El esquema de fórmulas siguiente aclarará por ejemplo una estructura típica de un terpolimerizado

sustituido de este tipo con agrupaciones de anhídrido de anillo abierto (PIB = estructura residual de la unidad de poliisobuteno):



5 Adicionalmente B) puede ser como producto resultante del terpolimerizado de acuerdo con la invención también un terpolimerizado reticulado hidrolíticamente, que se puede obtener mediante reacción del terpolimerizado de acuerdo con la invención con agua. El agua puede ponerse en contacto a este respecto en forma de vapor de agua, humedad ambiental o pequeñas cantidades de agua líquida con el terpolimerizado de acuerdo con la invención. La duración de la reacción es a este respecto de algunos minutos a algunos días y se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 10° C a 60° C. A este respecto se produce por lo general la reticulación igualmente en gran medida
10 mediante formación de puentes de Si-O-Si; a continuación a las agrupaciones de anhídrido de ácido dicarboxílico se les abre el anillo hidrolíticamente dando agrupaciones de carboxilato, que forman grupos carboxilo libres.

El esquema de fórmulas siguiente aclarará a modo de ejemplo una estructura típica de un terpolimerizado semejante reticulado hidrolíticamente con agrupaciones de anhídrido de anillo abierto con reticulación anterior por puentes de Si-O-Si (PIB = estructura residual de la unidad de poliisobuteno):



15 En la reacción de aminas y alcoholes polifuncionales (di- o poli-aminas y -alcoholes) tiene lugar de forma sencilla la reticulación; se observan en solución amarilleamiento y precipitaciones.

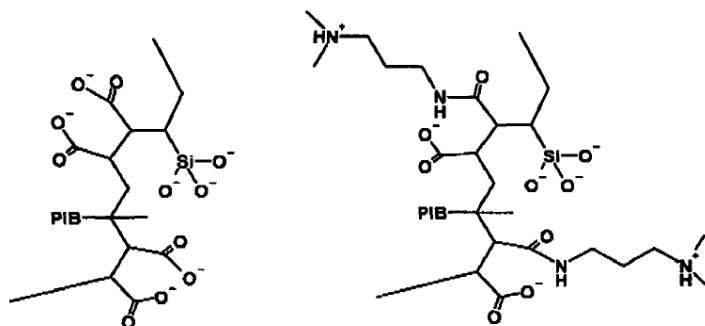
Igualmente son adecuados como productos resultantes del terpolimerizado de acuerdo con la invención también un terpolimerizado reticulado con poliaminas y/o polioles, que se puede obtener mediante reacción del terpolimerizado de acuerdo con la invención con poliaminas (aminas polifuncionales) y/o polioles (alcoholes polihidroxílicos). La duración de la reacción es a este respecto de algunos minutos a algunos días y se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 10° C a 40° C. A este respecto por lo general las agrupaciones de anhídrido de ácido dicarboxílico se abren en el anillo dando agrupaciones de carboxamida o de éster carboxílico, con lo que se provoca la reticulación. A este respecto pueden ciclarse los grupos carboxamida también con un ácido carboxílico libre dando imidas. Adicionalmente la reticulación puede provocarse igualmente con formación de puentes Si-O-Si.

Otros productos resultantes del terpolimerizado de acuerdo con la invención son, por ejemplo, también una preparación de terpolimerizado acuosa-alcalina, alcohólica-alcalina, alcohólica-amínica o acuosa-básica, que se obtiene mediante tratamiento del terpolimerizado de acuerdo con la invención con solución de hidróxido de metal alcalino acuosa o alcohólica o con solución de amina acuosa o alcohólica. La duración de tratamiento es a este respecto en la mayoría de los casos de 10 a 100 minutos y se lleva a cabo normalmente de 20° C a 60° C. Se obtienen a este respecto por lo general auténticas soluciones, emulsiones, dispersiones sólidas o preparaciones de tipo gel del terpolimerizado. A este respecto se hidrolizan las agrupaciones de siloxano en la mayoría de los casos para dar agrupaciones de silicato ($-\text{SiO}_3^{3-}$) y a las agrupaciones de anhídrido de ácido dicarboxílico se les abre el anillo hidrolíticamente dando agrupaciones de carboxilato ($-\text{COO}$). Estas últimas se presentan con uso de una
30 solución de amina acuosa parcialmente o completamente como agrupaciones de amida de ácido carboxílico. Como soluciones de hidróxido de metal alcalino se pueden usar a este respecto de forma particular sosa cáustica o potasa
35

5 acuosas o etanólicas. Como aminas se pueden usar a este respecto, por ejemplo, monobutilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, di- o poliaminas como etilendimina, o 3-(N,N-dimetilamino)propilamina o también alcanolaminas como trietanolamina o triisopropanolamina; con uso de di- o poliaminas acuosas se dan, en tanto no se pueda hacer reaccionar solo una función amina, la mayor parte de las estructuras de tipo betaína. la preparación de terpolimerizado así obtenida alcohólica-alcalina o bien alcohólica-básica o acuosa-alcalina o bien acuosa-básica es por lo general estable al almacenamiento durante un tiempo prolongado.

Tales preparaciones (acuosas o alcohólicas) se pueden secar o secar por pulverización preferiblemente –antes de la incorporación en la poliamida A) respectiva–.

10 El esquema de fórmulas siguiente aclarará a modo de ejemplo dos estructuras típicas de una preparación de terpolimerizado hidrolizado acuoso de este tipo –por un lado con sosa cáustica acuosa, por otro lado con 3-(N,N-dimetil-amino)propilamina– (PIB = estructura residual de la unidad de poliisobuteno):



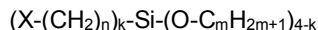
15 Como componente C) las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 50, preferiblemente de 1 a 40% en peso, de forma particular de 5 a 35% en peso de una carga en forma de fibras o en forma de partículas o sus mezclas.

Como cargas C) en forma de fibras o en forma de partículas son de citar fibras de carbono, fibras de vidrio, esferas 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 usan en cantidades de 1 a 50% en peso, de forma particular de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 40% en peso.

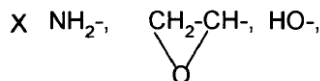
20 Como cargas en forma de fibra preferidas son de citar fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, siendo preferidas las fibras de vidrio como vidrio E. Estas se pueden usar como rovings o vidrio cortado en las formas comerciales.

25 Las cargas en forma de fibra se pueden tratar previamente en superficie para la mejor compatibilidad con los termoplásticos con un compuesto de silano.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de fórmula general



en la que los sustituyentes presentan el siguiente significado:



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

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

k es 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 glicídilo.

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 C)) para el recubrimiento de superficie.

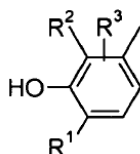
- Son adecuadas también fibras de vidrio largas como componente C1) que se pueden usar como roving. Las fibras de vidrio usadas como roving de acuerdo con la invención presentan un diámetro de 6 a 20 μm , preferiblemente de 10 a 18 μm , siendo la sección transversal de las fibras de vidrio redonda, oval o angular. De forma particular se usan fibras de vidrio E de acuerdo con la invención. Pero se puede usar también todos los demás tipos de fibras de vidrio como, por ejemplo, fibras de vidrio A, C, D, M, S, R o mezclas discretionales de los mismos o mezclas con fibras de vidrio E.
- 5 Preferiblemente la relación L/D (longitud/diámetro) es de 100 a 4000, de forma particular de 350 a 2000 y muy especialmente de 350 a 700.
- Son adecuadas también cargas minerales en forma de agujas.
- 10 Por cargas minerales en forma de agujas se entiende en el sentido de la invención una carga mineral con carácter fuertemente marcado en forma de agujas. Como ejemplo es de citar wollastonita en forma de agujas. Preferiblemente el mineral presenta una relación L/D (longitud a diámetro) de 8:1 a 35:1, preferiblemente de 8:1 a 11:1. La carga mineral puede tratarse previamente dado el caso con los compuestos de silano citados previamente; sin embargo el pretratamiento no se requiere de forma incondicional.
- 15 Como cargas adicionales son de citar caolín, caolín calcinado, wollastonita, talco y creta así como cargas de tamaño manométrico en forma de laminitas o en forma de agujas preferiblemente en cantidades entre 0,1 y 10%. Se prefieren bohmita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad de las cargas de tamaño nanométrico en forma de laminitas con los aglutinantes orgánicos, se modifican orgánicamente las cargas de tamaño nanométrico en forma de laminitas según el estado de la técnica.
- 20 La adición de las cargas de tamaño nanométrico en forma de laminitas 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.
- Como componente D) las masas de moldeo pueden contener hasta 50, preferiblemente hasta 20% en peso de otros aditivos.
- 25 Como componente D) las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener 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 sales de Al, alcalinas y alcalinotérreas o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferiblemente con 12 a 44 átomos de C.
- Los iones metálicos son preferiblemente alcalinotérreos y Al, siendo especialmente preferidos Ca o Mg.
- 30 Sales metálicas preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.
- Se pueden usar también mezclas de distintas sales, siendo discrecional la relación de mezcla.
- Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dicarboxílicos. Como ejemplos se citan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margarínico, ácido dodecanodioico, 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).
- 35 Los alcoholes alifáticos pueden ser de mono- a tetrahidroxílicos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrol, siendo preferidos glicerina y pentaeritrol.
- Las aminas alifáticas pueden ser de mono a trifuncionales. Ejemplos de estas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohehexil)amina, siendo especialmente preferidas etilendiamina y hexametildiamina. Ésteres o amidas preferidos son correspondientemente diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritrol.
- 40 Se pueden usar también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación siendo la relación de mezcla discrecional.
- Como componente D) las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener de 0,05 a 3, preferiblemente 0,1 a 1,5 y de forma particular de 0,1 a 1% en peso de un estabilizador de Cu, preferiblemente de un halogenuro de Cu(I), de forma particular en mezcla con un halogenuro alcalino, preferiblemente KI, de forma particular en la relación 1:4, o de un fenol estéricamente impedido o sus mezclas.
- Como sales de cobre monovalente se tienen en cuenta preferiblemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro o yoduro de cobre (I). Estas están contenidas en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferiblemente de 10 a 250 ppm, referido a la poliamida.
- 50 Las propiedades ventajosas se obtienen de forma particular si se presenta el cobre en distribución molecular en la poliamida. Esto se consigue si se añade a la masa de moldeo un concentrado que contiene la poliamida, una sal del

5 cobre monovalente y un halogenuro alcalino en forma de una solución homogénea sólida. 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 del 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.

10 Como fenoles D) estéricamente impedidos son adecuados principalmente todos los compuestos con estructura fenólica que presentan en el anillo fenólico al menos un grupo con exigencia estérica.

Preferiblemente se tienen en cuenta, por ejemplo, compuestos de fórmula



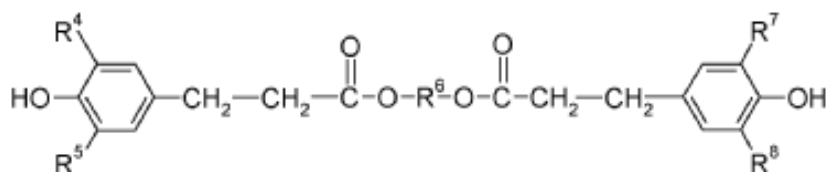
en la que:

15 R¹ y R² significan un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, pudiendo ser los restos R¹ y R² iguales o distintos y R³ un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

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

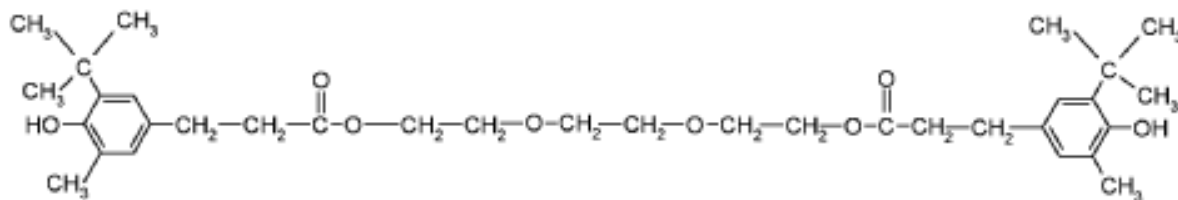
Otro grupo de fenoles estéricamente impedidos preferidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, de forma particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

20 Compuestos especialmente preferidos de esta clase son compuestos de fórmula

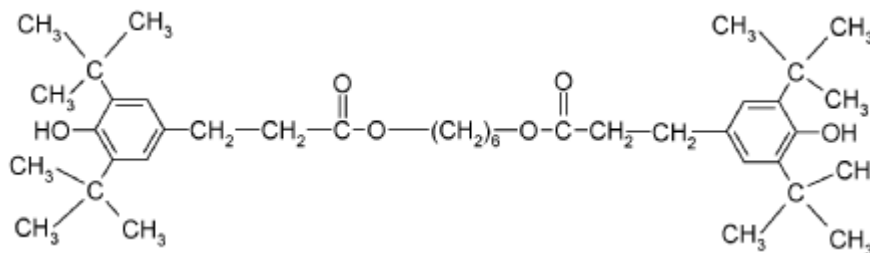


en la que R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ significan independientemente entre sí grupos alquilo C₁-C₈, que por su parte pueden estar sustituidos (al menos uno de estos es un grupo con exigencia estérica) y R⁶ un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede presentar en la cadena principal también enlaces C-O.

25 Compuestos preferidos que corresponden a estas fórmulas son



(Irganox® 245 de la compañía BASF SE)



(Irganox® 259 de la compañía BASF SE)

A modo de ejemplo son de citar en total como fenoles estéricamente impedidos:

5 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de diestearilo, 4-hidroxihidro-cinamato de 2,6,7-trioxa-1-fosfabciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-terc-butilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriacilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-dimetilamina.

10 Como especialmente efectivos se evidencian y por tanto se usan preferiblemente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 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-hidroxihidrocinaida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 de la compañía BASF SE previamente descrito, que es especialmente adecuado.

15 Los antioxidantes D), que se pueden usar individualmente o como mezclas, están contenidos en una cantidad de 0,05 hasta 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, de forma particular de 0,1 a 1% en peso, referido al peso total de las masas de moldeo A) a D).

En muchos casos se han evidenciado como especialmente ventajosos fenoles estéricamente impedidos con no más de un grupo estéricamente impedido en posición orto respecto al grupo hidroxifenólico; de forma particular en la evaluación de la estabilidad del color con almacenamiento en luz difusa durante un periodo de tiempo prolongados.

20 Como componente D) las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 2 y con especial preferencia de 0,25 a 1,5% en peso de una nigrosina.

25 Por nigrosinas se entiende en general un grupo de colorantes de fenazina (colorantes de azina) relacionados con las indulinas, negros o verdes, en distintas formas de realización (solubles en agua, solubles en grasa, solubles en alcohol), que son de uso en tintorerías e imprentas, en la tinción en negro de sedas, para la tinción de cuero, cremas de zapatos, barnices, plásticos, pinturas de secado al horno, tintes y similares, así como colorantes para microscopia.

Se obtienen las nigrosinas industrialmente mediante calentamiento de nitrobenceno, anilina y anilina clorhídrica con metal hierro y FeCl₃ (nombre del latín niger = negro).

El componente D) se puede usar como base libre o también como sal (por ejemplo, clorhidrato).

30 Otras particularidades en relación a las nigrosinas pueden consultarse, por ejemplo, en el elektronischen Lexikon Römpf Online, Versión 2.8, editorial Thieme Stuttgart, 2006, entrada "Nigrosin".

Otros aditivos D) habituales son, por ejemplo, polimerizados elásticos de caucho en cantidades de hasta 25, preferiblemente de hasta 20% en peso (designados frecuentemente también como elastómeros o cauchos de modificación de resistencia al choque).

35 Muy en general se trata a este respecto de copolimerizados que están constituidos preferiblemente por 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 componente alcohol.

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

A continuación se proponen algunos tipos preferidos de tales elastómeros.

Son tipos preferidos de tales elastómeros los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o bien de etileno-propileno-dieno (EPDM).

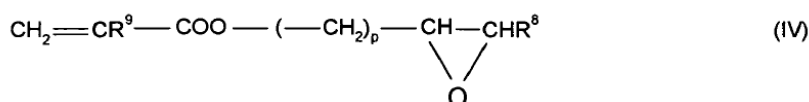
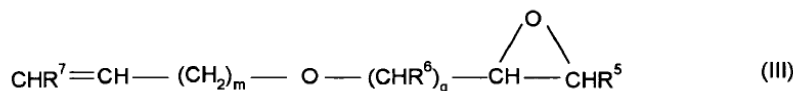
45 Los cauchos de EPM ya no presentan por lo general prácticamente enlaces dobles, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 enlaces dobles / 100 átomos de C.

Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM son de citar a modo de 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 ciclo-pentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitlopentadieno así como alqueniinorbornenos como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitlopentadieno. El contenido en

dieno de los cauchos de EPDM es preferiblemente de 0,5 a 50, de forma particular de 1 a 8% en peso, referido al peso total del caucho.

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

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 también 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 derivados de ácido dicarboxílico o monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan en el caucho preferiblemente mediante adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico o grupos epoxi de fórmulas generales I ó II ó III ó IV a la mezcla de monómeros



representando R¹ a R⁹ hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m un número entero de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10 y p un número entero de 0 a 5.

Preferiblemente los restos R¹ a R⁹ significan hidrógeno, representando m 0 ó 1 y g 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidiléter y vinilglicidiléter.

Compuestos preferidos de fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, como acrilato de t-butilo. Los últimos no presentan ciertamente grupos carboxilo libres, pero se aproximan en su comportamiento a los ácidos libres y por tanto se designan como monómeros con grupos carboxilo latentes.

De forma ventajosa los copolímeros se componen de 50 a 98% en peso de etileno, de 0,1 a 20% en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o monómeros que contienen ácido metacrílico y/o grupos hidruro de ácido así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Son especialmente preferidos copolimerizados de

de 50 a 98, de forma particular de 55 a 95% en peso de etileno,

de 0,1 a 40, de forma particular de 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

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

Otros ésteres preferidos de ácido acrílico y/o metacrílico son los ésteres metílico, etílico, propílico e i- o t-butílico.

Además se pueden usar también ésteres vinílicos y viniléteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno previamente descritos se pueden preparar según procedimientos conocidos, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria a alta presión y temperatura elevada. Se conocen en general procedimientos correspondientes.

Elastómeros preferidos son también polimerizados en emulsión, cuya preparación se describe, por ejemplo, por parte de Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que se pueden usar son conocidos.

Fundamentalmente se pueden usar elastómeros de constitución homogénea o bien aquellos con una estructura de envoltura. La estructura a modo de envoltura se determina con la secuencia de adición de los monómeros individuales; también se ve influenciada por la morfología de polímeros de esta secuencia de adición.

5 Solo son de citar aquí como monómeros representativos para la preparación de la parte del caucho de los elastómeros acrilatos 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 como, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

10 La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0° C) de elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura exterior o una envoltura media (en elastómeros con estructura de más de dos envolturas); en elastómeros multi-envoltura varias envolturas pueden estar constituidas por una fase de caucho.

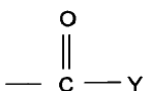
15 Si además de la fase de caucho forma parte también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20° C) de la estructura del elastómero, entonces estos se preparan por lo general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además se pueden usar también aquí menores proporciones de otros comonómeros.

En algunos casos ha resultado ventajoso usar polimerizados de emulsión que presenten en la superficie grupos reactivos. Tales grupos son, por ejemplo, grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida así como grupos funcionales que se pueden incorporar mediante uso conjunto de monómeros de fórmula general



pudiendo presentar los sustituyentes el siguiente significado:

- R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,
- R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, de forma particular fenilo,
- R¹² hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₁₀, un grupo arilo C₆ a C₁₂ o -OR¹³
- 25 R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o grupo arilo C₆ a C₁₂, que pueden estar sustituidos dado el caso con grupos que contienen O o N,
- X un enlace químico, un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆ a C₁₂ o



- Y O-Z o NH-Z y
- 30 Z un grupo alquilenos C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆ a C₁₂.

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

35 Como ejemplos adicionales son de citar también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos de 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.

Adicionalmente pueden estar también reticuladas las partículas de la fase de caucho. Como reticulantes son monómeros efectivos, por ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

40 Además se pueden usar también los denominados monómeros reticulantes por injerto (graft-linking monomers), es decir, monómeros con dos o más enlaces dobles polimerizables, que reaccionan en la polimerización con distintas velocidades. Preferiblemente se usan tales compuestos de modo que al menos un grupo reactivo se polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los monómeros restantes, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) por ejemplo se polimeriza (polimerizan) claramente más lentamente. Las distintas velocidades de polimerización conllevan una proporción determinada de enlaces dobles insaturados en el caucho. Si se injerta a

continuación en un caucho de este tipo una fase adicional, entonces reaccionan los enlaces dobles presentes en el caucho al menos parcialmente con los monómeros de injerto con formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está unida al menos parcialmente por enlaces químicos con el sustrato de injerto.

5 Ejemplos de tales monómeros que se reticularan por injerto son monómeros que contienen grupos alilo, de forma particular éster alílico de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos carboxílicos. Además hay una multiplicidad de otros monómeros de reticulación por injerto adecuados; para más detalles se remite en esta invención, por ejemplo, al documento US-PS 4 148 846.

10 Por lo general la proporción de estos monómeros reticulantes en el polímero modificador de la resistencia al choque es hasta 5% en peso, preferiblemente no más de 3% en peso, referido al polímero modificador de la resistencia al choque.

A continuación se citan algunos polimerizados en emulsión preferidos. En primer lugar se citan aquí polimerizados de injerto con un núcleo y al menos una envoltura exterior, que presentan 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 con uso conjunto de reticulantes	Como I
III	Como I ó II	Acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	Como I ó II	Como I ó III pero con uso conjunto de monómeros con grupos reactivos como se describen en esta invención
V	Estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	Primera envoltura de monómeros como se describe en I y II para el núcleo, segunda envoltura como se describe en I ó IV para la envoltura

15 En lugar de polimerizados de injerto con una estructura multi-envoltura se pueden usar también elastómeros homogéneos, es decir, elastómeros monoenvoltura de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. También se pueden preparar estos productos mediante uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

20 Ejemplos de polimerizados de emulsión preferidos son copolímeros de acrilato de n-butilo /ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo / acrilato de glicidilo o copolímeros de acrilato de n-butilo / metacrilato de glicidilo, polimerizados de injerto con un núcleo interior de acrilato de n-butilo o basados en butadieno y una envoltura exterior de los copolímeros citados previamente y copolímeros de etileno con comonómeros que aportan grupos reactivos.

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

25 Son igualmente preferidos cauchos de silicona como los que se describen en los documentos DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

Se pueden usar evidentemente también mezclas de tipos de caucho citados previamente.

30 Como componente D) las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes de procesamiento habituales como estabilizantes, retardantes de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición por luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, agentes colorantes como colorantes y pigmentos, agentes nucleantes, plastificantes, agentes ignífugos y similares.

35 Como ejemplos para retardantes de oxidación y estabilizantes térmicos son de citar fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos y aminas (por ejemplo, TAD), hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta 1% en peso, referido al peso de las masas de moldeo termoplásticas.

Como estabilizantes de radiación 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, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

5 Se puede añadir pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y negro de carbón, además de pigmentos orgánicos, como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como colorantes como antraquinonas como tintes.

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

10 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos conocidos, mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales como extrusoras de tornillo, molinos Brabender o molinos Banbury y a continuación extruyendo. Tras la extrusión se puede enfriar y triturar el extruido. Se pueden premezclar también componentes individuales y luego se incorporan las restantes sustancias de partida individualmente y/o igualmente mezcladas. Las temperaturas de mezcla se encuentran por lo general en 230 a 320° C. Según una forma de proceder preferida adicional se pueden mezclar, confeccionar y granular los componentes B) así como dado el caso C) y D) con un prepolímero. El granulado obtenido se condensa en fase 15 sólida a continuación con gas inerte en continuo o discontinuo a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

20 Las masas de moldeo de poliamida con refuerzo de fibra de vidrio larga de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante los procedimientos conocidos para la preparación de granulado en varillas reforzado con fibras de vidrio largas, de forma particular mediante procedimientos de pultrusión, en los que le hebra de fibra sin fin (roving) se embebe con la masa fundida de polímero por completo y a continuación se enfría y se recorta. El granulado en varillas reforzado con fibras largas obtenido de esta forma y manera, que presenta preferiblemente una longitud de granulado de 3 a 25 mm, de forma particular de 5 a 14 mm, se puede procesar con los procedimientos de procesamiento habituales (como, por ejemplo, moldeo por inyección, prensado) dando piezas de moldeo.

La relación L/D preferida del granulado es tras la pultrusión de 2 a 8, de forma particular de 3 a 4,5.

25 Se pueden conseguir propiedades especialmente buenas en la pieza de moldeo con procesamientos cuidadosos. A este respecto cuidadoso significa sobre todo que se evita una rotura de fibras excesiva y con ello la fuerte reducción de la longitud de las fibras. En el moldeo por inyección esto significa que se considera el uso preferiblemente de tornillos con gran diámetro y relación de compresión baja, de forma particular menor de 2, y canales de alimentación y mazarota dimensionados de forma generosa. Complementariamente se debe prestar atención a que los 30 granulados en varillas se funden rápidamente con ayuda de altas temperaturas del cilindro (calentamiento por contacto) y las fibras no se trituran demasiado por la excesiva sollicitación de cizalla. Considerando estas medidas se obtienen piezas de moldeo de acuerdo con la invención que presentan en promedio una longitud de fibras mayor que las piezas de moldeo comparables preparadas a partir de piezas de moldeo reforzadas con fibras cortas. De este modo se consigue una mejora adicional de las propiedades, de forma particular en la resistencia a la tracción, 35 módulo E, resistencia al desgarrar y la resistencia al choque en probeta entallada.

Tras el procesamiento de piezas de moldeo, por ejemplo, mediante moldeo por inyección la longitud de fibras alcanza normalmente de 0,5 a 10 mm, de forma particular de 1 a 3 mm.

40 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se caracterizan por una buena estabilidad frente a la hidrólisis al mismo tiempo que buenas propiedades mecánicas, así como una superficie y estabilidad térmica claramente mejores.

Estas son adecuadas para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo. A continuación son de citar algunos ejemplos: culatas, cubrimientos para motos, tubos de aspiración, válvulas de enfriamiento de aire de admisión, conectores, engranajes, ventiladores, radiadores.

45 En el campo de E/E se pueden preparar con poliamidas de flujo mejorado enchufes, piezas de enchufe, conectores, interruptores de membrana, grupos de placas conductoras, componentes microelectrónicos, bobinas, conectores I/O, enchufes para placas de circuitos impresos (PCB), enchufes para placas de circuitos impresos flexibles (FPC), enchufes para circuitos de conmutación integrados flexibles (FFC), conectores de alta velocidad, sujeciones, enchufes de conexión, enchufes de equipos, componentes de mazo de cableado, soporte de conmutación, componentes de soportes de conmutación, soportes de conmutación moldeados por inyección de tres componentes, 50 elementos de conexión eléctricos, componentes mecatrónicos.

En el habitáculo de automóviles es posible un uso para salpicaderos, interruptores de columna de dirección, piezas de asientos, reposacabezas, consolas medias, componentes de cambios de marcha y módulos de puerta, en el exterior del vehículo para tiradores de puerta, componentes de espejos exteriores, componentes de limpiaparabrisas, carcasas de protección de limpiaparabrisas, rejillas de adorno, barras portaequipajes, marcos de techos corredizos, cubrimientos para motor, culatas, tubos de aspiración (de forma particular colectores de aspiración), limpiaparabrisas así como componentes de carrocería.

Para el ámbito de cocina y doméstico es posible el uso de poliamidas de flujo mejorado para la producción de componentes para aparatos de cocina como, por ejemplo, freidoras, planchas, pulsadores, así como aplicaciones en el ámbito de jardinería y tiempo libre, por ejemplo, componentes para sistemas de riego o equipos de jardín y tiradores de puertas.

5 **Ejemplos**

Se usaron los siguientes componentes:

Componente A/1

Poliamida 66 con un índice de viscosidad IV de 148 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 de la compañía BASF SE).

10 Preparación del componente B

Polimerización de anhídrido de ácido maleico, poliisobuteno y viniltrióxosilano. Se dispusieron 380 g de viniltrióxosilano, 80 ml de tolueno, 200 g de poliisobuteno reactivo comercial con $M_n=1000$ (Glissopal® 1000) y 200 g de anhídrido de ácido maleico en un matraz de cuatro bocas de 500 ml y se calentó hasta 95° C de temperatura interior. La mezcla de reacción resultante se gasificó con nitrógeno por un tubo de entrada. Se añadieron 4 g de peroxibenzoato de terc-butilo, disueltos en 40 ml de tolueno, durante 4 horas. En el transcurso de la reacción el preparado turbio se volvió transparente oleoso y homogéneo (contenido en sólidos: 66% en peso). Para el procesamiento se separó por destilación el disolvente en un evaporador rotativo a 130° C y de 500 a 8 hPa. Se obtuvieron 115 del terpolimerizado deseado en forma de un aceite viscoso, que se endureció rápidamente dando un residuo frágil, en forma de cristal, que se caracterizó por espectroscopía de RMN ¹H.

15 RMN ¹H (400 MHz, 16 barridos, CDCl₃): las señales para anhídrido de ácido maleico ($\delta = 7,00$ ppm) así como los enlaces dobles de vinilsiloxano ($\delta = 6,13$ ppm, 6,02 ppm y 5,90 ppm) y poliisobuteno ($\delta = 5,16$ ppm, 4,84 ppm y 4,64 ppm) desaparecieron. Adicionalmente se encontraban presentes las señales para la función etoxi ($\delta = 3,84$ ppm y 1,24 ppm) y el poliisobuteno ($\delta = 1,42$ ppm, 1,11 ppm y 0,99 ppm). Se generaron de nuevo señales anchas que se asignan a la nueva cadena de polímero ($\delta = 3,4$ ppm a 2,4 ppm: CH₂-CH-CO; $\delta = 2,2$ ppm a 1,5 ppm: CH₂-CH-CO).

20 Componente C

Fibras de vidrio

Componente D/1

Estearato de calcio

Componente D/2

25 Cul/KI en relación 1:4 (lote al 20% en PA6)

Componente D/3

Mezcla madre de PA6 al 40% con nigrosina

Se prepararon las masas de moldeo en un ZSK 30 con un caudal de 25 kg/h y perfil de temperatura plano de aprox. 280° C.

30 Se llevaron a cabo las siguientes medidas:

Ensayo de tracción según ISO 527, valor de características mecánicas antes y después del almacenamiento con hidrólisis a 130° C en una mezcla 50:50 de agua y Glysantin® G48.

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

Las composiciones de las masas de moldeo y los resultados de las medidas se desprenden de las tablas.

35 Tabla 1:

Ej.	A (%)	C (%)	D/1 (%)	D/3 (%)	D/2 (%)	B (%)
1C	67,45	30	0,35	1,9	0,3	-
1	66,95	30	0,35	1,9	0,3	0,7

Tabla 2: Propiedades mecánicas tras almacenamiento con hidrólisis

Ej.	Módulo E, [MPa]			
	0 h	250 h	500 h	1000 h
1C	9980	4570	4670	3880
1	9510	4420	4410	4050
Ej.	Resistencia a la tracción [MPa] (tensión de rotura)			
	0 h	250 h	500 h	1000 h
1C	193	86	74	23
1	189	88	77	28
Ej.	Elongación en rotura, [%] (alargamiento de rotura)			
	0 h	250 h	500 h	1000 h
1C	3,7	4,2	3,0	0,7
1	3,8	4,6	2,9	0,8

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas, que contienen
- A) de 10 a 99,9% en peso de una poliamida termoplástica,
- B) de 0,1 a 20% en peso de un terpolimerizado que se puede obtener mediante copolimerización de
- 5 (B1) de 5 a 60% en peso de al menos una olefina con déficit de electrones,
- (B2) de 5 a 85% en peso de al menos un homopolimerizado o copolimerizado de isobuteno con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 500.000 y
- (B3) de 5 a 60% en peso de al menos un alcoxivinilsilano,
- dando la suma del % en peso de los componentes (B1), (B2) y (B3) respectivamente 100% en peso,
- 10 C) de 0 a 50% en peso de una carga en forma de fibras o partículas o sus mezclas,
- D) de 0 a 50% en peso de otros aditivos,
- dando la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) 100%.
2. Masas de moldeo termoplásticas según la reivindicación 1, que contienen
- A) de 20 a 98% en peso
- 15 B) de 0,1 a 10% en peso
- C) de 1 a 40% en peso
- D) de 0 a 40% en peso
3. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 ó 2, en las que el componente B) se puede obtener a partir de al menos una olefina que porta en su enlace doble olefínico al menos un sustituyente que retira electrones seleccionado del grupo de -CO-, -CN, -NO₂ y -SO₂, como componente (B1).
- 20 4. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 3, en las que el componente B) se puede obtener a partir de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico C₄ a C₆ monoetilénicamente insaturado, como componente (B1).
5. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 4, en las que B) se puede obtener a partir de al menos un compuesto de fórmula general I
- 25
- $$R^1R^2C=CR^3-Si(R^4)_m(OR^5)_{3-m} \quad (I)$$
- en la que m designa el número 0, 1 ó 2, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o distintos y representan restos alquilo C₁ a C₂₀, cicloalquilo C₅ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₂₀, pudiendo significar R¹, R², R³ y R⁴ también hidrógeno, como componente (B3).
- 30 6. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 5, en las que B) se puede obtener a partir de al menos un trialcoxivinilsilano de fórmula general Ia
- $$H_2C=CH-Si(OR^5)_3 \quad (Ia)$$
- en la que los tres restos alcoxi son iguales y R⁵ presenta el significado citado anteriormente, como componente (B3).
- 35 7. Masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 6, en las que B) se puede obtener mediante copolimerización de
- (B1) de 5 a 60% en peso de al menos un anhídrido de un ácido dicarboxílico C₄ a C₆ monoetilénicamente insaturado,
- (B2) de 5 a 80% en peso de un homopolimerizado o copolimerizado de isobuteno con un peso molecular medio numérico M_n de 100 a 500.000, y
- 40 (B3) de 5 a 60% en peso de al menos un alcoxivinilsilano,
- dando la suma del % en peso de los componentes (B1), (B2) y (B3) 100% en peso.

8. Uso de las masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo.

9. Fibras, láminas y cuerpos de moldeo de cualquier tipo que se obtienen a partir de las masas de moldeo termoplásticas según las reivindicaciones 1 a 7.