

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 403**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08L 77/06** (2006.01)

**C08K 7/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12197634 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2746339**

54 Título: **Masa para moldeo de poliamida y cuerpos moldeados producidos a partir de ella**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.01.2015**

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)  
Via Innovativa 1  
7013 Domats/Ems, CH**

72 Inventor/es:

**BAYER, ANDREAS, DR.;  
LAMBERTS, NIKOLAI;  
HOFFMANN, BOTHO;  
HEWEL, MANFRED, DR. y  
THOMAS, OLIVER, DR.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 527 403 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

Masa para moldeo de poliamida y cuerpos moldeados producidos a partir de ella

La presente invención se refiere a masas para moldeo de poliamida resistentes al envejecimiento por calor a base de poliamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, así como a los cuerpos moldeados producidos a partir de ellas.

Poliamidas termoplásticas se emplean frecuentemente en forma de masas para moldeo reforzadas por fibras de vidrio como materiales de construcción para piezas de construcción que durante su periodo de vida están expuestas a elevadas temperaturas, por lo que se producen daños termooxidantes. Ciertamente, por adición de conocidos estabilizantes térmicos se puede demorar la aparición del daño termooxidante, pero no se puede evitar de manera duradera, lo cual se expresa, por ejemplo, en una caída de los valores mecánicos característicos.

Para el empleo en la práctica de estas masas para moldeo de poliamida, junto a la resistencia al envejecimiento por calor, juegan un importante papel las temperaturas de utilización condicionadas por los puntos de fusión y las temperaturas de transición vítrea.

El documento EE.UU. 2009/0127740 A1 describe un procedimiento para la producción de una pieza de construcción constituida por al menos dos partes unidas entre sí por adherencia, en las que al menos una parte se forma por una mezcla de poliamida parcialmente aromática y poliamida alifática. En este caso, en la variante más preferida se mezclan 65 a 95% en peso de poliamida parcialmente aromática (A) con 5 a 35% en peso de poliamida alifática (B), para mejorar la adherencia entre sí de las partes conformadas termoplásticamente, producidas a base de masas para moldeo de poliamida parcialmente aromáticas. La poliamida puramente alifática (B) es siempre parte constituyente de las masas para moldeo, se recomienda abstenerse de mezclas de masas para moleo parcialmente aromáticas. No se hace referencia a una buena estabilidad térmica o a puntos de fusión y temperaturas de transición vítrea incrementadas de estas masas para moldeo.

Para la mejora de la capacidad de elaboración de las poliamidas parcialmente aromáticas de tipo PA9T, en el documento EE.UU. 2003/0023008 A1 se propone añadir por mezcladura poliamidas alifáticas específicas con una relación carbono/amida de 7 a 12, en una concentración de 10 a 50% en peso. Por esta medida se debe poder bajar la temperatura vítrea y la de cristalización de PA9T al tiempo que se mantiene la temperatura de fusión, por lo que se posibilitan temperaturas de moldeo más bajas y, con ello, un calentamiento convencional de los moldes para fundición inyectada.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención poner a disposición masas para moldeo de poliamida a base de poliamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas a partir de las cuales se puedan producir preferentemente piezas para el sector del automóvil, así como para el sector eléctrico y electrónico, las cuales se caracterizan especialmente, frente a las masas para moldeo del estado de la técnica, por una temperatura de transición vítrea incrementada y un punto de fusión incrementado, para una buena resistencia al envejecimiento por calor comparable.

Este problema se soluciona por las masas para moldeo de poliamida con la siguiente composición:

(A) 27 a 84,99% en peso de una mezcla de poliamidas constituida por

(A1) al menos una poliamida parcialmente aromática, parcialmente cristalina que se diferencia de la copoliamida 6.T/6, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C,

(A2) al menos una copoliamida 6.T/6 con un contenido de caprolactama de al menos 30% en peso,

siendo el contenido total de caprolactama, es decir la suma de la caprolactama contenida en la poliamida (A1) y copoliamida (A2), 3 a 21,9% en peso, referido a la mezcla de poliamidas,

(B) 15 a 65% en peso de al menos un agente de relleno y refuerzo,

(C) 0,01 a 3,0% en peso de al menos de un estabilizante térmico,

(D) 0 a 5,0% en peso de al menos un aditivo,

en donde los componentes (A) a (D), se completan a 100% en peso, y en donde a la masa para moldeo de poliamida no se añaden sales metálicas y/u óxidos metálicos de uno de los metales de transición del grupo VB, VIB, VIIB o VIIIB del Sistema Periódico.

Las masas para moldeo conformes a la invención se caracterizan sorprendentemente por elevados puntos de fusión y elevadas temperaturas de transición vítrea, los cuales posibilitan una utilización a temperaturas más elevadas. Al mismo tiempo, las masas para moldeo conformes a la invención se reblandecen solo a temperaturas elevadas.

Así, las masas para moldeo conformes a la invención presentan también a temperaturas de al menos 93°C, preferentemente 98°C y de modo particularmente preferido de al menos 105°C un módulo de almacenamiento >1000 MPa.

5 Además, las masas para moldeo conformes a la invención poseen comparativamente buenas propiedades de envejecimiento al calor como las masas para moldeo del estado de la técnica a temperaturas de al menos 180°C, especialmente a temperaturas superiores a 200°C, y poseen una estabilidad de forma frente al calor (HDT A) de al menos 220°C, preferentemente de al menos 240°C.

10 Conforme a la invención, como parte componente (A1) de la mezcla de poliamidas, respectivamente matriz de poliamida (A) se utiliza una poliamida parcialmente aromática y al mismo tiempo parcialmente cristalina con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C. El punto de fusión de las poliamidas depende en este caso esencialmente, solo de forma condicionada, del peso molecular, respectivamente de la viscosidad intrínseca de las poliamidas, pero más bien de la composición química condicionada por la elección de los respectivos monómeros. Por ello, las poliamidas a emplear para la invención pueden variar en un amplio intervalo, siempre que su punto de fusión se encuentre en el intervalo antes citado. Los puntos de fusión de las respectivas poliamidas parcialmente aromáticas y parcialmente cristalinas son parámetros estándar tabulados de las respectivas poliamidas, pero también se pueden ratificar con ayuda de ensayos sencillos.

20 Por una copoliamida 6.T/6 se debe entender una poliamida que se puede obtener por copolimerización/copolicondensación de caprolactama con hexametildiamina y ácido tereftálico. La proporción de caprolactama en la copoliamida 6.T/6 en el sentido de la presente invención es al menos 30% en mol, preferentemente al menos 50% en mol y, de modo particularmente preferido, al menos 60% en mol. Por el contrario, la proporción de caprolactama en la copoliamida 6.T/6 es como máximo 90%, preferentemente como máximo 80%.

25 A la poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina se añade una copoliamida 6.T/6, de modo que el contenido de caprolactama de la matriz de poliamida es preferentemente 5 a 20 y especialmente preferido 7 a 18% en peso. Por concentraciones de caprolactama demasiado elevadas disminuyen fuertemente las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión.

Las masas para moldeo conformes a la invención contienen 27 a 84,99% en peso, preferentemente 30 a 79,9% en peso, de modo especialmente preferido 35 a 70% en peso de una matriz de poliamida constituida por poliamidas (A1) parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, diferentes a la copoliamida 6.T/6, con un punto de fusión de 255 a 330°C, y copoliamidas 6.T/6 (A2).

30 Preferentemente, la masa para moldeo conforme a la invención está exenta de poliolefinas, especialmente exenta de copolímeros de polietileno- $\alpha$ -olefinas.

En el caso del componente (A1) se trata de poliamidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, que poseen preferentemente una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 a 140°C, preferentemente en el intervalo de 110 a 140°C y especialmente en el intervalo de 115 a 135°C.

35 El punto de fusión de la poliamida (A1) se encuentra en el intervalo de 255 a 330°C, preferentemente en el intervalo de 270 a 325°C y especialmente en el intervalo de 280 a 320°C.

Poliamidas preferidas parcialmente aromáticas, parcialmente cristalinas, se preparan en este caso a partir de

40 a) 30 a 100% en mol, especialmente 50 a 100% en mol de ácido tereftálico y/o ácido naftalíndicarboxílico, así como de 0 a 70% en mol, especialmente 0 a 50% en mol de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 12 átomos de carbono, y/o 0 a 70% en mol, especialmente 0 a 50% en mol de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 50% en mol de ácido isoftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,

45 b) 80 a 100% en mol de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 6 a 12 átomos de carbono, así como 0 a 20% en mol de al menos una diamina cicloalifática, preferentemente con 6 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 20% en mol de al menos una diamina arilalifática tal como, por ejemplo PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA, referido a la cantidad total de diaminas, así como eventualmente

c) ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas con respectivamente 6 a 12 átomos de carbono.

50 Conforme a una forma de ejecución preferida, la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) se prepara en este caso a base de al menos 30% en mol, especialmente al menos 50% en mol de ácido tereftálico y al menos 80% en mol de diaminas alifáticas con 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, y eventualmente posteriores ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos. Como posteriores ácidos dicarboxílicos aromáticos junto con el ácido tereftálico se pueden utilizar ácido isoftálico y ácido naftalíndicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos adecuados que se pueden utilizar junto al ácido tereftálico, poseen 6 a 36 átomos de carbono y se emplean en una proporción de cómo

máximo 70% en mol, especialmente en una proporción de cómo máximo 50% en mol, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos.

Además, es preferido que los citados ácidos dicarboxílicos aromáticos de la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) se seleccionen del grupo: ácido tereftálico, ácido isoftálico, así como mezclas de ellos.

- 5 Conforme a otra forma de ejecución preferida, por ejemplo los citados ácidos dicarboxílicos alifáticos de la polioamida parcialmente aromática del componente (A1), que se pueden emplear junto al ácido tereftálico, se seleccionan del grupo ácido adípico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y ácido graso dímero (C36). Entre los ácidos dicarboxílicos se prefieren el ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido isoftálico o una mezcla de esta clase de ácidos dicarboxílicos, particularmente ácido adípico y ácido isoftálico y, de forma particularmente preferida, el ácido adípico solo.

- 10 Conforme a otra forma de ejecución preferida, las citadas diaminas alifáticas de la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) se seleccionan del grupo 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, metil-1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina o una mezcla de esta clase de diaminas, en donde son preferidas 1,6-hexanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina o una mezcla de esta clase de diaminas, en donde 1,6-hexanodiamina y 1,10-decanodiamina son especialmente preferidas. Junto a las diaminas alifáticas se pueden reemplazar, en una concentración de 0 a 20% en mol referido a la cantidad total de diaminas, diaminas cicloalifáticas y/o arilalifáticas

- 20 De modo particularmente preferido las poliamidas que funden a elevada temperatura se forman a partir de los siguientes componentes:

a) (A1a) Ácidos dicarboxílicos:

50 a 100% en mol de los ácidos aromáticos tereftálico y/o naftalindicarboxílico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos presentes,

- 25 0 a 50% en mol de un ácido dicarboxílico alifático, preferentemente con 6 a 12 átomos de carbono, y/o un ácido dicarboxílico cicloalifático con preferentemente 8 a 20 átomos de carbono, y/o ácido isoftálico;

b) (A1b) Diaminas:

80 a 100% en mol de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, referida a la cantidad total de diaminas presentes,

- 30 0 a 20% en mol de diaminas cicloalifáticas, preferentemente con 6 a 20 átomos de carbono, y/o diaminas arilalifáticas tales como, por ejemplo PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA,

en donde en las poliamidas que funden a elevada temperatura el contenido molar porcentual de ácidos dicarboxílicos suponen el 100% y el contenido molar porcentual de diaminas suponen el 100%, y eventualmente a partir de

- 35 c) (A1c) Ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas, que contienen lactamas con preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, y/o ácidos aminocarboxílicos con preferentemente 6 a 12 átomos de carbono.

Mientras que los componentes (A1a) y (A1b) se emplean en gran medida equimolarmente, la concentración de (A1c) es como máximo 20% en peso, preferentemente como máximo 15% en peso, especialmente como máximo 12% en peso, referido respectivamente a la suma de (A1a) a (A1c).

- 40 Adicionalmente a los componentes (A1a) y (A1b) empleados en gran medida equimolarmente, para la regulación de la masa molar o para compensar las pérdidas de monómeros en la preparación de las poliamidas, se pueden añadir ácidos dicarboxílicos (A1a) o diaminas (A1b), de manera que en su conjunto puede predominar la concentración de un componente (A1a) o (A1b).

- 45 Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos adecuados son los ácidos cis- y/o trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílicos y/o cis- y/o trans- ciclohexano-1,3-dicarboxílicos (CHDA).

- 50 Las diaminas alifáticas citadas anteriormente, obligatoriamente empleadas, pueden ser reemplazadas por otras diaminas en cantidades inferiores de no más de 20% en mol, preferentemente no más de 15% en mol y especialmente no más de 10% en mol, referido a la cantidad total de diaminas. Como diaminas cicloalifáticas se pueden utilizar, por ejemplo, ciclohexanodiamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano (BAC), isoforondiamina, norbornandimetilamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (PACM), 2,2-(4,4'-diaminodiciclohexil)propano (PACP) y 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano (MACM). Como diaminas arilalifáticas cabe mencionar m-xililendiamina (MXDA) y p-xililendiamina (PXDA).

Adicionalmente a los ácidos dicarboxílicos y diaminas descritas se pueden emplear todavía lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos como componentes (componente (A1c)) formadores de poliamidas. Compuestos adecuados son, por ejemplo caprolactama (CL), ácido  $\alpha,\omega$ -aminocaproico, ácido  $\alpha,\omega$ -aminononanoico, ácido  $\alpha,\omega$ -aminoundecanoico (AUA), laurilactama (LL) y ácido  $\alpha,\omega$ -aminododecanoico (ADA). La concentración de los ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas empleados conjuntamente con los componentes (A1a) y (A1b) es como máximo 20% en peso, preferentemente como máximo 15% en peso y, de modo particularmente preferido, como máximo 12% en peso, referido a la suma de los componentes (A1a) a (A1c). Especialmente preferidos son las lactamas, respectivamente los  $\alpha,\omega$ -aminoácidos con 4, 6, 7, 8, 11 ó 12 átomos de carbono. Estas son las lactamas pirrolidin-2-ona (4 átomos de C),  $\epsilon$ -caprolactama (6 átomos de C), enantio lactama (7 átomos de C), caprilactama (8 átomos de C), laurilactama (12 átomos de C), respectivamente los  $\alpha,\omega$ -aminoácidos 1,4-aminobutanoico, 1,6-aminohexanoico, 1,7-aminohexanoico, 1,8-aminooctanoico, 1,11-aminoundecanoico y 1,12-aminododecanoico. En una forma de ejecución particularmente preferida el componente A1 está exento de caprolactama, respectivamente de ácido aminocaproico.

Para la regulación de la masa molar, de la viscosidad relativa, respectivamente de la capacidad de fluencia o del MVR se pueden añadir a la carga y/o al precondensado (antes de la condensación posterior) reguladores en forma de ácidos monocarboxílicos o monoaminas. Ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o monoaminas adecuadas como reguladores son ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanoico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propanoico, ácido 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilio)acético, ácido 3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butanoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etilhexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)-propilamina, metilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-amina, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-amina, 4-amino-2,6-di-terc-butilfenol, entre otros. Los reguladores se pueden emplear individualmente o en combinación. También se pueden emplear como reguladores otros compuestos monofuncionales que puedan reaccionar con un grupo amino o un grupo ácido, tales como anhídridos, isocianatos, halogenuros de ácido o ésteres. La cantidad habitual de reguladores a emplear se sitúa entre 10 y 200 mmol por kg de polímero.

Las copoliamidas (A1) parcialmente aromáticas se pueden preparar por procedimientos en sí conocidos. Procedimientos adecuados se encuentran descritos en distintos sitios, y a continuación se expondrán algunos de los posibles procedimientos discutidos en la literatura de patentes, por lo que en referencia al procedimiento para la preparación de la copoliamida del componente (A) de la presente invención remitimos a las siguientes memorias: DE-A-195 13 940, EP-A-0 976 774, EP-A-0 129 195, EP-A-0 129 196, EP-A-0 299 444, EE.UU. 4,831,106, EE.UU. 4,607,073, DE-A-14 95 393 y EE.UU. 3,454,536.

Representantes concretos de las poliamidas (A1) conformes a la invención son: PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/66, 6T/610, 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA 10T/106, PA10T/12, PA10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como mezclas de estos, de modo especialmente preferido es la poliamida parcialmente aromática del componente (A) seleccionada del grupo: PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, PA 6T/10T/6I así como mezclas de estas. Se prefieren poliamidas (A1) que contienen unidades 6T, especialmente al menos 10% en peso de unidades 6T.

Por lo tanto, como poliamidas (A1) que funden a elevada temperatura conforme a la invención se prefieren especialmente las siguientes copoliamidas parcialmente aromáticas:

- poliamida 6T/6I parcialmente cristalina con 50 a 80 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 20 a 50% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/6I parcialmente cristalina con 55 a 75 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 25 a 45% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/6I parcialmente cristalina con 62 a 73 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 25 a 38% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/6I parcialmente cristalina con 70% en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 30% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/66 parcialmente cristalina con 30 a 80 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 20 a 70% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/66 parcialmente cristalina con 50 a 70 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 30 a 50% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;
- poliamida 6T/66 parcialmente cristalina con 50 a 60 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 40 a 50% en mol de unidades de hexametilenoftalamida;

- poliamida 6T/66 parcialmente cristalina con 55 a 60 % en mol de unidades de hexametilentereftalamida y 40 a 45% en mol de unidades de hexametilendipamida;
  - poliamida parcialmente cristalina preparada a partir de al menos 50% en mol de ácido tereftálico y como máximo 50% en mol de ácido isoftálico, así como de una mezcla de al menos dos diaminas, seleccionadas del grupo hexametilendiamina, nonanodiamina, metiloctanodiamina y decanodiamina;
  - poliamida parcialmente cristalina preparada a partir de al menos 70% en mol de ácido tereftálico y como máximo 30% en mol de ácido isoftálico, así como de una mezcla de hexametilendiamina y decanodiamina;
  - poliamida parcialmente cristalina preparada a partir de al menos 50% en mol de ácido tereftálico y como máximo 50% en mol de ácido dodecanodioico, así como de una mezcla de al menos dos diaminas, seleccionadas del grupo hexametilendiamina, nonanodiamina, metiloctanodiamina y decanodiamina;
  - poliamida 6T/10T parcialmente cristalina con 10 a 60% en mol, preferentemente 10 a 40% en mol de unidades de hexameten-tereftalamida-(6T) y 40 a 90% en mol, preferentemente 60 a 90% en mol de unidades de decametilentereftalamida-(10T);
  - poliamida 6T/10T/6I parcialmente cristalina con 50 a 90% en mol, preferentemente 50 a 70% en mol de unidades de hexametilentereftalamida-(6T) y 5 a 45% en mol, preferentemente 10 a 30% en mol de unidades de hexametilenisofalamida-(6I) y 5 a 45% en mol preferentemente 20 a 40% en mol de unidades de decametilentereftalamida-(10T);
  - poliamida 6T/6I/6 parcialmente cristalina con 60 a 85% en mol de unidades de hexametilentereftalamida-(6T) y 15 a 40% en mol de unidades de hexametilenisofalamida-(6I), la cual contiene adicionalmente 5 a 15% de caprolactama;
- La poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina tiene una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  medida según DIN EN ISO 307 en soluciones de 0,5 g de polímero en 100 ml de o-cresol, a una temperatura de 20°C, de cómo máximo 2,6, preferentemente de cómo máximo 2,3, especialmente como máximo 2,0. Se prefieren poliamidas (A1) con una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  en el intervalo de 1,45 a 2,3, especialmente en el intervalo de 1,5 a 2,0 ó 1,5 a 1,8.
- Las poliamidas (A1) conformes a la invención se pueden preparar en instalaciones de policondensación habituales a través de la secuencia de procesos de precondensación y poscondensación. En la policondensación se emplean preferentemente para la regulación de la viscosidad los reguladores de cadena descritos. La viscosidad se puede ajustar además mediante el empleo de un exceso de diamina o de diácido.
- En el caso del componente (A2) se trata de una copoliamida 6.T/6 con un contenido de caprolactama de al menos 30% en peso, preferentemente de al menos 50% en peso y, de modo especialmente preferido, de al menos 60% en peso.
- La copoliamida (A2) tiene una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$ , medida según DIN EN ISO 307 en soluciones de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de m-cresol, a una temperatura de 20°C, en el intervalo de 1,5 a 3,0, preferentemente en el intervalo de 1,6 a 2,5 y, de modo especialmente preferido, en el intervalo de 1,8 a 2,2.
- Conforme a una ulterior forma de ejecución preferida de la masa para moldeo propuesta, en el caso de los agentes de relleno y refuerzo del componente (B) se trata de fibras, especialmente de fibras de vidrio y/o fibras de carbono, empleándose preferentemente fibras cortas, preferentemente con una longitud en el intervalo de 0,2 a 50 mm y un diámetro de 5 a 40  $\mu\text{m}$  y/o de fibras sin fin (rovings), y empleándose preferentemente fibras con una superficie de la sección transversal en forma circular y/o no circular, en donde en este último caso la relación de dimensiones del eje principal de la sección transversal al eje secundario de la sección transversal es especialmente  $> 2$ , preferentemente se sitúa en el intervalo de 2 a 8 y, de modo particularmente preferido, se sitúa en el intervalo de 3 a 5.
- En este caso se emplean preferentemente fibras de vidrio con una superficie de la sección transversal de forma no circular y una relación de dimensiones del eje principal de la sección transversal al eje secundario de la sección transversal mayor que 2, preferentemente de 2 a 8, especialmente de 3 a 5. Estas fibras de vidrio denominadas planas presentan una superficie de la sección transversal oval, elíptica, elíptica provista de estrangulamientos (denominada capullo o fibra-capullo), rectangular o casi rectangular.
- Las fibras de vidrio planas conformes a la invención con una superficie de la sección transversal de forma no circular se emplean preferentemente como fibras cortas (vidrio cortado con una longitud de 0,2 a 20 mm, preferentemente de 2 a 12 mm).
- Otra característica preferida de las fibras de vidrio planas empleadas consiste en que la longitud del eje principal de la sección transversal se sitúa preferentemente en el intervalo de 6 a 40  $\mu\text{m}$ , especialmente en el intervalo de 15 a 30  $\mu\text{m}$  y la longitud del eje secundario de la sección transversal, en el intervalo de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , especialmente en el intervalo de 4 a 10  $\mu\text{m}$ .

Para el refuerzo de las masas para moldeo conformes a la invención se pueden utilizar también mezclas de fibras de vidrio con sección circular y no circular, de manera que predomine la proporción de fibras de vidrio planas como se han definido antes, es decir que supone más de 50% en peso de la masa total de fibras.

5 Si se pretenden masas para moldeo reforzadas, con buena capacidad de fluencia y buena calidad de superficie, especialmente en combinación con agentes ignífugos, entonces las fibras de refuerzo se componen de preferencia, predominantemente (es decir, por ejemplo más del 80% en peso o incluso más del 90% en peso) de fibras de vidrio planas o incluso exclusivamente de fibras de vidrio planas.

10 Las fibras de vidrio empleadas conforme a la invención como "roving" (componente de relleno (B)) presentan un diámetro de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente 12 a 18  $\mu\text{m}$ , pudiendo ser la sección transversal de las fibras redondo, oval, elíptico, casi rectangular o rectangular. De modo particularmente preferido se utilizan las denominadas fibras de vidrio planas con una relación de los ejes de la sección transversal de 2 a 5. Conforme a la invención se utilizan preferentemente fibras de vidrio E. Pero también se pueden utilizar cualquier otra clase de fibras de vidrio, como por ejemplo fibras de vidrio A, C, D, M, S, R o mezclas arbitrarias de estas, o mezclas con fibras E.

15 En el caso de masas para moldeo reforzadas con fibras largas se consiguen mayores tenacidades y, por consiguiente, propiedades aun más parecidas a los metales cuando, en lugar de las habituales fibras de vidrio sin fin con un diámetro de 15 a 19  $\mu\text{m}$ , se utilizan aquellas con un diámetro de 10 a 14  $\mu\text{m}$ , especialmente aquellas con un diámetro de 10 a 12  $\mu\text{m}$ .

20 Las masas para moldeo de poliamida conformes a la invención se pueden preparar por los conocidos procedimientos de preparación de granulado de bastoncitos reforzado con fibras largas, especialmente por procedimientos de pultrusión (extrusión), en los cuales la mecha de fibras sin fin (roving) se embebe completamente con el polímero fundido y, a continuación, se enfría y se corta.

25 El granulado de bastoncitos reforzado con fibras largas obtenido de esta manera, que preferentemente presenta una longitud del granulado de 3 a 25 mm, especialmente de 4 a 12 mm, puede seguir siendo elaborado con los habituales procedimientos de elaboración tales como, por ejemplo, moldeo por inyección o prensado, para dar piezas moldeadas.

Las fibras de carbono sin fin empleadas en el procedimiento de pultrusión presentan un diámetro de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 6 a 8  $\mu\text{m}$ . Para mejorar la unión de la matriz y el elaborado de fibras se pueden recubrir las fibras con capas químicamente diferentes, como las conocidas en el estado de la técnica para fibras de vidrio y fibras de carbono.

30 La propia fibra de vidrio, independientemente de la forma de la superficie de la sección transversal y de la longitud de la fibra, se puede seleccionar en este caso a partir de fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio M, fibras de vidrio S y/o fibras de vidrio R, siendo preferidas las fibras de vidrio E.

35 En el caso de los agentes de refuerzo del componente (B) se puede tratar también de materiales de relleno en forma de partículas o de una mezcla de fibras y materiales de relleno en forma de partículas. En este caso, como materiales de relleno en forma de partículas se pueden emplear preferentemente materiales de relleno minerales a base de silicatos estratificados naturales y/o sintéticos, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, sílices amorfas, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, tiza, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio huecas o macizas o vidrio molido, compuestos metálicos permanentemente magnéticos, respectivamente magnetizables y/o aleaciones respectivas. Los materiales de relleno también pueden estar tratados en superficie.

40 Como silicatos estratificados en las masas para moldeo conformes a la invención, se pueden emplear, por ejemplo caolines, serpentinas, talco, mica, vermiculita, illita, esmectita, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de estos. Los silicatos estratificados pueden estar tratados en superficie, pero también no tratados.

45 Como componente (C) las masas para moldeo termoplásticas conformes a la invención contienen 0,01 a 3% en peso, preferentemente 0,02 a 2% en peso y, de modo particularmente preferido, 0,1 a 1,5% en peso de al menos un estabilizante térmico.

En una forma de ejecución preferida los estabilizantes térmicos se seleccionan del grupo constituido por

• compuestos de cobre mono- o di-valente, por ejemplo sales de cobre monovalente con ácidos orgánicos o inorgánicos o fenoles mono- o di-valentes, óxidos de cobre mono- o di-valente, o compuestos complejos de sales de cobre con amoniaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferentemente sales de Cu(I) o Cu(II) de los hidrácidos halogenados, de los cianohidrácidos o las sales de cobre de los ácidos carboxílicos alifáticos. Particularmente preferidos son los compuestos de cobre monovalentes CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu<sub>2</sub>O, así como los compuestos de cobre divalentes CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II). Siempre que se utilice un compuesto de cobre la cantidad de cobre es preferentemente 0,003 a 0,5, especialmente 0,005 a 0,3 y, de modo particularmente preferido, 0,01 a 0,2% en peso, referido a la suma de los componentes (A) a (D). Los compuestos de cobre son habituales en el comercio, respectivamente su preparación es conocida por el experto en la materia. El compuesto de cobre se puede emplear como tal o en forma de concentrados. Por concentrado cabe

entender en este caso un polímero, preferentemente de igual naturaleza química que el componente (A1) o (A2), el cual contiene la sal de cobre en alta concentración. El empleo de concentrados es un proceso habitual y se aplica con particular frecuencia cuando se tienen que dosificar cantidades muy pequeñas de un compuesto a añadir. Ventajosamente, los compuestos de cobre se emplean en combinación con otros halogenuros metálicos, especialmente halogenuros alcalinos tales como NaI, KI, NaBr, KBr, en donde la relación molar de halogenuro metálico a halogenuro de cobre es 0,5 a 20, preferentemente 1 a 10 y, de modo particularmente preferido, 3 a 7,

- estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias, presentándose estos estabilizantes preferentemente en una cantidad de 0,2 a 2, preferentemente de 0,2 a 1,5% en peso.

- estabilizantes a base de fenoles estéricamente impedidos, presentándose estos estabilizantes preferentemente en una cantidad de 0,1 a 1,5, preferentemente de 0,2 a 1% en peso, y

- fosfitos y fosfonitos, así como

- mezclas de los estabilizantes anteriormente mencionados.

Ejemplos particularmente preferidos de estabilizantes utilizables conforme a la invención a base de aminas aromáticas secundarias son los aductos de fenilendiamina con acetona (Naugard A), aductos de fenilendiamina con linoleno, Naugard 445, N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o más de éstos.

Ejemplos preferidos de estabilizantes utilizables conforme a la invención, a base de fenoles estéricamente impedidos son N,N'-hexametileno-bis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, éster glicólico del ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-butanoico, 2,1'-tioetilbis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol), trietilenglicol-3-(3-terc-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)-propionato o mezclas de dos o más de estos estabilizantes.

Fosfitos y fosfonitos preferidos son trifenilfosfito, difenilalquilfosfito, fenildialquilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisodecilo-pentaeritritoldifosfito, bis-(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, diisodecilo-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil) pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris-(terc-butilfenil) pentaeritritol-difosfito, trisestearilsorbitoltrifosfito, tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilfosfito y bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilfosfito. Se prefieren especialmente tris[2-terc-butil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-terc-butil)-fenil-5-metil]fenilfosfito y tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (Hostanox<sup>®</sup> PAR24: producto comercial de la sociedad Clariant, Basilea).

Una forma de ejecución preferida del estabilizante térmico consiste en la combinación de estabilizantes térmicos orgánicos (especialmente Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido basado en bisfenol A (especialmente Epikote 1001) y una estabilización por cobre a base de CuI y KI. Una mezcla de estabilizantes obtenible comercialmente constituida por estabilizantes orgánicos y epóxidos es, por ejemplo, Irgatec NC66 de BASF SE. Otra mezcla de estabilizantes disponible comercialmente es Recycloblend<sup>®</sup> 660 de BASF SE. Se prefiere especialmente una estabilización térmica exclusivamente a base de CuI y KI. Junto a la adición de cobre o compuestos de cobre se excluye la utilización de otros compuestos de metales de transición, especialmente sales metálicas u óxidos metálicos del grupo VB, VIB, VIIB ó VIIB del Sistema Periódico.

Sin embargo, en la masa para moldeo de poliamida puede haber presentes o se pueden haber añadido a ésta eventualmente aditivos metálicos tales como, por ejemplo, aditivos de los metales elementales de los grupos VB, VIB, VIIB y/o VIIB tales como, por ejemplo, polvo de hierro o de acero etc.

Las masas para moldeo conformes a la invención pueden contener otras sustancias aditivas (D) tales como, por ejemplo, del grupo de los fotoprotectores, estabilizantes UV, absorbentes UV o bloqueante UV, agentes de deslizamiento, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, antiestáticos, aditivos de conductividad, agentes de desmoldeo, blanqueadores ópticos, o mezclas de los aditivos citados. Como antiestáticos en las masas para moldeo conformes a la invención se pueden emplear, por ejemplo, negro de carbón y/o o nanotubitos de carbono. Pero la utilización de negro de carbón puede servir también para mejorar la tinción de negro de la masa para moldeo. Sin embargo, la masa para moldeo puede estar también exenta de pigmentos metálicos.

Preferentemente, las masas para moldeo conformes a la invención presentan al cabo de 1000 horas de envejecimiento por calor a 220°C una resistencia a la rotura superior a 50%, preferentemente superior a 54% y, de modo particularmente preferido, superior a 56% referido al valor inicial antes del envejecimiento por calor.

Preferentemente, las masas para moldeo conformes a la invención presentan al cabo de 1000 horas de envejecimiento por calor a 220°C un alargamiento de rotura superior a 47%, preferentemente superior a 48% y, de modo particularmente preferido, superior a 50% referido al valor inicial antes del envejecimiento por calor.

Aparte de esto, la presente invención se refiere además a cuerpos moldeados que se fabricaron utilizando esta clase de masas para moldeo de poliamida.

5 Para el sector del automóvil se pueden citar, por ejemplo: tapas de balancines, cubiertas de motor, carcasas de Intercooler (intercambiador térmico), clapetas de Intercooler, manguitos de aspiración, especialmente codos de aspiración, conectores, ruedas dentadas, aspas de ventiladores, vasos de expansión, carcasas o partes de carcasa de intercambiadores de calor, refrigeradores de agentes de refrigeración, Intercooler, termostato, bomba de agua, calefactores, piezas de anclaje. En el sector eléctrico o electrónico estas utilidades son, por ejemplo, partes de  
10 placas conductoras, carcasas, láminas, conductores, conmutadores, distribuidores, relés, resistencias, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, "leds", transistores, conectores, reguladores, acumuladores y sensores. Formas de ejecución ulteriores se indican en las reivindicaciones dependientes.

La invención va a ser descrita a continuación mediante la utilización de ejemplos de ejecución específicos y se va a comparar con los sistemas según el estado de la técnica. Los ejemplos de ejecución indicados a continuación y la figura sirven para apoyar la invención y como comprobante de las diferencias con el estado de la técnica, pero no se deben tomar para la limitación del objeto general de la invención como se ha definido en las reivindicaciones.

15 **Preparación de las masas para moldeo y de los materiales compuestos.**

Las masas para moldeo para los ejemplos B1 a B4 conformes a la invención, así como para los ejemplos comparativos VB1 a VB5 se prepararon en una extrusora de doble husillo de la sociedad Werner y Pfleiderer tipo ZSK25. En la extrusora de doble husillo se mezclaron las partes cuantitativas indicadas en la Tabla 2 de las  
20 sustancias de partida, en partes porcentuales en peso (%) referidas a 100 % en peso de la totalidad de la masa para moldeo. Los granulados de poliamida se dosificaron junto con los aditivos en la zona de alimentación, mientras que la fibra de vidrio se dosificó a la masa fundida de polímero a través de unidades de alimentador lateral 3 de la carcasa delante de la boquilla. La temperatura de la carcasa se ajustó como perfil ascendente hasta 330°C. A 150 a 200 rpm se alcanzaron 10 kg de caudal. Después del enfriamiento de las mechas en baño de agua, granulación y secado a 120°C durante 24 horas, se efectuó la extrusión del material compuesto en forma de  
25 probetas de ensayo ISO. Se extruyó en una máquina para moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750 a temperaturas del cilindro de 325°C a 340°C de las zonas 1 a 4 y una temperatura de la herramienta de 130°C.

Los materiales citados en la Tabla 1 se emplearon en los ejemplos y en los ejemplos comparativos.

**Tabla 1:** Materiales empleados

| Sustancia                             | Nombre comercial  | Suministrador                                 | Viscosidad <sup>a</sup> relativa | Contenido de H <sub>2</sub> O [% en peso] |
|---------------------------------------|-------------------|---|----------------------------------|---|
| PA 6T/6I/6 (70:18:12% en mol)         | -                 | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 1,72 <sup>a</sup>                | 0,01                                      |
| PA 6T/66 (55:45% en mol) <sup>e</sup> | -                 | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 1,60 <sup>a</sup>                | 0,06                                      |
| PA 6T/6 A (25:75% en mol)             | -                 | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 1,80 <sup>a</sup>                | 0,03                                      |
| PA 6T/6 B (50:50% en mol)             | -                 | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 1,90 <sup>a</sup>                | 0,03                                      |
| PA 6T/6 C (60:40% en mol)             | -                 | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 1,60 <sup>a</sup>                | 0,04                                      |
| PA 6 A                                | Grilon A28        | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 2,10 <sup>b</sup>                | 0,02                                      |
| PA 6 B                                | Grilon F47        | EMS-CHEMIE AG (CH)                            | 3,10 <sup>b</sup>                | 0,02                                      |
| Estearato de Ca                       | Ligastar CA 80    | Greven (DE)                                   | -                                | -   |
| Estearato de KI/Ca (relación 98:2)    | -                 | AJAY Europe S.A.R.L. (Fr) <sup>c</sup>        | -                                | -   |
| Yoduro de cobre                       | -                 | William Blythe (UK)                           | -                                | -   |
| Mezcla estabilizante                  | Recycloblend® 660 | BASF SE                                       | -                                | -   |
| Caolín                                | -                 | Imerys Performance & Filtration Minerals (UK) | -                                | -   |

ES 2 527 403 T3

| Sustancia           | Nombre comercial           | Suministrador                 | Viscosidad <sup>a</sup> relativa | Contenido de H <sub>2</sub> O [% en peso] |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| Estabilizante 1     | Doverphos S-9228           | Dover Chemical Corp. (EE.UU.) | -                                | -   |
| Mezcla patrón negra | MB PA66 W9296 <sup>d</sup> | -                             | -                                | -   |
| Fibra de vidrio 1   | Vetrotrex 995 EC 10-4,5    | OCV (Fr)                      | -                                | -   |
| Fibra de vidrio 2   | Chopvantag HP 3660         | PPG (NL)                      | -                                | -   |

a) determinado según ISO 307 (0,5 g de poliamida en 100 ml de m-cresol), cálculo de la viscosidad relativa (RV) según  $RV = t/t_0$  en apoyo a la sección 11 de la norma; b) determinado según ISO 307 (0,5 g de poliamida en 100 ml de ácido fórmico), cálculo de la viscosidad relativa (RV) según  $RV = t/t_0$  en apoyo a la sección 11 de la norma; c) suministrador de KI, mezcla con estearato de Ca efectuado en EMS; d) mezcla patrón a partir de 75% en peso de PA66 con una (RV) de 2,8 (determinada según ISO 307 con 0,5 g de poliamida en 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 25% de negro de carbón, producido en la EMS-CHEMIE AG; e) punto de fusión 310°C, Tg: 94°C.

5

**Tabla 2:** Composiciones

| Composición   | B1    | VB1   | VB2    | B2    | B3    | B4    | VB3   | VB4   |
|---|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PA 6T/6I/6  | 61,8  | 46,0  | 67,775 | -     | -     | -     | -     | -     |
| PA 6T/66  | -     | -     | -      | 57,4  | 57,4  | 40,4  | 57,4  | 59,86 |
| PA 6T/6 A   | 7,2   | 23,0  | -      | 12,0  | -     | -     | -     | -     |
| PA 6T/6 B   | -     | -     | -      | -     | -     | -     | -     | -     |
| PA 6T/6 C   | -     | -     | -      | -     | 12,0  | 29,0  | -     | -     |
| PA 6 A  | -     | -     | -      | -     | -     | -     | -     | 9,0   |
| PA 6 B  | -     | -     | -      | -     | -     | -     | 12,0  | -     |
| Proporción de lactama en compuesto A y B referido a la suma de los componentes A y B [% en mol] | 19    | 33    | 12     | 13    | 7     | 17    | 17    | 13    |
| Estearato de KI/Ca (relación 98:2)  | 0,3   | 0,3   | 0,21   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   |
| Yoduro de cobre   | 0,035 | 0,035 | 0,035  | 0,035 | 0,035 | 0,035 | 0,035 | 0,04  |
| Mezcla de estabilizantes  | 0,4   | 0,4   | 0,5    | -     | -     | -     | -     | -     |
| Estabilizante 1   | -     | -     | -      | -     | -     | -     | -     | 0,5   |
| Caolín  | 0,265 | 0,265 | 0,28   | 0,265 | 0,265 | 0,265 | 0,265 | 0,3   |
| Mezcla patrón negra   | -     | -     | 1,2    | -     | -     | -     | -     | -     |
| Fibra de vidrio 1   | 30,0  | 30,0  | -      | 30,0  | 30,0  | 30,0  | 30,0  | 30,0  |
| Fibra de vidrio 2   | -     | -     | 30,0   | -     | -     | -     | -     | -     |
| <b>Propiedades</b>  |       |       |        |       |       |       |       |       |
| Punto de fusión [°C]  | 307   | 298   | 312    | 295   | 300   | 288   | 290   | 283   |
| Temperatura de transición vítrea [°C]   | 113   | 100   | 123    | 93    | 93    | 94    | 81    | 85    |
| HDT A (1,8 MPa) [°C]  | 241   | 210   | 265    | 259   | 261   | 242   | 256   | 251   |
| HDT C (8 MPa) [°C]  | 136   | 101   | 153    | 162   | 166   | 162   | 158   | 157   |

**Tabla 3:** Propiedades mecánicas después de un almacenamiento térmico a 220°C

|  | B1    | VB1   | VB2   | B2    | B3    | B4    | VB3   | VB4   |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Propiedades mecánicas (después de 0 h)</b>            |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Módulo de tracción [MPa]                                 | 10853 | 10704 | 10630 | 10363 | 10641 | 10512 | 10287 | 10416 |
| Resistencia a la rotura [MPa]                            | 203   | 196   | 195   | 203   | 209   | 200   | 201   | 206   |
| Alargamiento de rotura [%]                               | 2,3   | 2,3   | 2,3   | 2,8   | 2,6   | 2,5   | 2,8   | 2,8   |
| <b>Propiedades mecánicas (después de 1000 h) a 220°C</b> |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Módulo de tracción [MPa]                                 | 12823 | 12481 | 11867 | 11203 | 10915 | 11395 | 11186 | 11429 |
| Resistencia a la rotura [MPa]                            | 120   | 110   | 77    | 130   | 118   | 118   | 138   | 115   |
| Resistencia a la rotura referido al valor de partida [%] | 59    | 56    | 39    | 64    | 56    | 59    | 69    | 56    |
| Alargamiento de rotura [%]                               | 1,3   | 1,2   | 0,8   | 1,4   | 1,3   | 1,3   | 1,4   | 1,1   |
| Alargamiento de rotura referido al valor de partida [%]  | 57    | 52    | 35    | 50    | 50    | 52    | 50    | 39    |

La determinación de las propiedades indicadas en las Tablas 2 a 3, y la obtención de las curvas del módulo de almacenamiento se efectuaron según los métodos siguientes.

#### Determinación de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

- 5 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con una tasa de calentamiento de 20°C/min. Para la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se indicó la temperatura del inicio (Onset). La determinación de la temperatura de transición vítrea se efectuó en un DSC 2920 (calorímetro diferencial de barrido) de la sociedad TA Instruments conforme a la norma ISO 11357 parte 1+2. Como gas de barrido se utilizó nitrógeno y como sustancia de calibración, Indio (Punto de fusión<sub>inicial</sub> : 156,6°C, ΔH: 28,45 J/g). Se pesaron 10 mg de la muestra en un crisol de aluminio, y éste se selló. Después, la muestra se calentó primero a 20°C/minuto por encima del punto de fusión de la muestra, es decir al menos 10°C mas alto que el final del proceso de fusión y después de un minuto isotérmico se refrigeró hasta la temperatura ambiente a razón de 5°C/minuto. A continuación, se calentó nuevamente a razón de 20°C/minuto por encima del punto de fusión y, para la determinación de la temperatura de transición vítrea, se enfrió bruscamente en dióxido de carbono sólido. El diagrama térmico se evaluó con el programa Universal Analysis.

#### 15 Determinación del punto de fusión

La determinación del punto de fusión se efectuó conforme a la norma ISO 11357-11-2, granulado. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo con una tasa de calentamiento de 20°C/min.

#### Determinación de HDT A (1,8 MPa) y HDT C (8 MPa):

- 20 La determinación de HDT a (1,8 MPa) y HDT C (8 MPa) se efectuó conforme a ISO 75 en una varilla de impacto ISO con las dimensiones 80x10x4 mm.

#### Realización del almacenamiento en caliente

- 25 Los almacenamientos en caliente se llevaron a cabo en estufas de una sola cámara ventiladas, calentadas eléctricamente según IEC 60216-4-1 a 180°C ó 230°C en varillas de tracción (norma: ISO 3167, tipo A, 170 x 20/10 x 4 mm). Después de los tiempos indicados en la Tabla 3 se sacaron del horno las probetas y después de enfriar a 23°C se ensayaron según los métodos anteriormente citados.

#### Determinación del módulo de tracción

La determinación del módulo de tracción se efectuó conforme a ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min en una varilla de tracción ISO conforme a la norma ISO 3167, tipo A con las dimensiones 170 x 20/10 x 4 mm a una temperatura de 23°C.

#### 30 Determinación de la resistencia de rotura y alargamiento de rotura

La determinación de la resistencia de rotura y alargamiento de rotura se efectuó conforme a ISO 527 con una velocidad de tracción de 5 mm/min en una varilla de tracción ISO conforme a la norma ISO 3167, tipo A con las dimensiones 170 x 20/10 x 4 mm a una temperatura de 23°C.

#### **Determinación de las curvas del módulo de almacenamiento**

- 5 Las curvas del módulo de almacenamiento se obtuvieron conforme a ISO 6721 en un reómetro (Physica MCR 301 de Anton Paar GmbH) en probetas para ensayo de dimensiones 60 x 10 x 1 mm con una frecuencia de 1 Hz y una tasa de calentamiento de 4°C/minuto.

10 Tal como muestra una comparación del ejemplo B1 con los ejemplos comparativos VB1 y VB2 de la tabla 2, por la adición del componente (A2) conforme a la invención en las cantidades conformes a la invención, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea del componente (A1) disminuyen de forma esencialmente más débil que si se añadieran mayores cantidades del componente (A2). También la estabilidad de forma frente al calor (HDT A) de las masas para moldeo conformes a la invención permanece por encima de 240°C.

15 Una comparación del ejemplo B2 con el ejemplo comparativo VB4 muestra, que con igual contenido total de lactama se alcanzan un punto de fusión más elevado y una temperatura de transición vítrea más elevada, cuando en lugar de caprolactama se añade el componente (A2) conforme a la invención. También la comparación del ejemplo B4 con el ejemplo comparativo VB3 muestra, que por adición del componente (A2) se alcanza una temperatura de transición vítrea más elevada que por adición de caprolactama.

20 Tal como muestra la Tabla 3 las masas para moldeo PA conformes a la invención de los ejemplos B1 a B4 muestran una estabilidad al envejecimiento por calor comparativamente buena, como las masas para moldeo de los ejemplos comparativos VB1 a VB4.

Por la combinación especial de características de la presente invención se garantizan una estabilidad al envejecimiento por calor y una estabilidad de forma frente al calor comparativamente buenas como en el caso de las masas para moldeo del estado de la técnica, alcanzándose en este caso, de manera totalmente sorprendente, temperaturas de transición vítrea más elevadas y puntos de fusión más elevados.

- 25 Las propiedades ventajosas para el empleo en la práctica de una temperatura de transición vítrea más elevada, a saber la posibilidad de empleo a temperaturas más elevadas, se confirma por una comparación de las curvas del módulo de almacenamiento (Fig. 1) de B1 con VB1. El módulo de almacenamiento de VB1 se desploma ya a temperaturas de 92°C y cae por debajo de 1000 MPa, mientras que en el caso de B1 también a 106°C se mantiene un módulo de almacenamiento > 1000 MPa. Además, a partir de las curvas se puede ver que en las composiciones conformes a la invención se produce una mejor cristalización.
- 30

**REIVINDICACIONES**

1. Masa para moldeo de poliamida con la siguiente composición:

(A) 27 a 84,99% en peso de una mezcla de poliamidas constituida por

5 (A1) al menos una poliamida parcialmente aromática, parcialmente cristalina, que se diferencia de la copoliamida 6.T/6, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C,

(A2) al menos una copoliamida 6.T/6 con un contenido de caprolactama de al menos 30% en peso,

siendo el contenido total de caprolactama, es decir la suma de la caprolactama contenida en la poliamida (A1) y copoliamida (A2), 3 a 21,9% en peso, referido a la mezcla de poliamida,

(B) 15 a 65% en peso de al menos un agente de relleno y refuerzo,

10 (C) 0,01 a 3,0% en peso de al menos de un estabilizante térmico,

(D) 0 a 5,0% en peso de al menos un aditivo,

en donde los componentes (A) a (D), se completan a 100% en peso y a la masa para moldeo de poliamida no se añaden sales metálicas y/u óxidos metálicos de ninguno de los metales de transición del grupo VB, VIB, VIIB o VIIB del Sistema Periódico.

15 2. Masa para moldeo de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido total de caprolactama, es decir la suma de la caprolactama contenida en la poliamida (A1) y copoliamida 6.T/6 (A2), es 5 a 20% en peso, y de modo particularmente preferido 7 a 18% en peso, referido a la mezcla de poliamida.

20 3. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa para moldeo de poliamida contiene 30 a 79,9% en peso, preferentemente 35 a 70% en peso de la mezcla de poliamidas (A).

4. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa para moldeo de poliamida a temperaturas de al menos 93°C, preferentemente de al menos 98°C y de modo particularmente preferido de al menos 105°C presenta un módulo de almacenamiento > 1000 MPa.

25 5. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina presenta un punto de fusión en el intervalo de 270 a 325°C, preferentemente en el intervalo de 280 a 320°C y/o una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 a 140°C, preferentemente en el intervalo de 110 a 140°C y, de modo particularmente preferido, en el intervalo de 115 a 135°C.

30 6. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina presenta una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  de como máximo 2,6, preferentemente de 1,45 a 2,3, de modo más preferido de 1,5 a 2,0, especialmente de 1,5 a 1,8.

7. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina se prepara a partir de

35 a) ácidos dicarboxílicos, los cuales en relación a la cantidad total de los ácidos dicarboxílicos contienen al menos 50% en mol de ácido tereftálico,

b) diaminas, las cuales en relación a la cantidad total de las diaminas contienen al menos 80% en mol de diaminas alifáticas con 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, así como eventualmente

c) lactamas y o ácidos aminocarboxílicos, excluyéndose la copoliamida 6.T/6.

40 8. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina se prepara a partir de

a) 50 a 100% en mol de ácido tereftálico y/o ácido naftalendicarboxílico, así como 0 a 50% en mol de un ácido dicarboxílico alifático con 6 a 12 átomos de carbono, y/o 0 a 50% en mol de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 50% en mol de ácido isoftálico, referido a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,

45 b) 80 a 100% en mol de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 6 a 12 átomos de carbono, así como 0 a 20% en mol de al menos una diamina cicloalifática, preferentemente con 6 a 20 átomos de carbono, y/o 0 a 20% en mol de una diamina arilalifática tal como, por ejemplo PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA, referido a la cantidad total de las diaminas, así como eventualmente,

c) Ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas con respectivamente 6 a 12 átomos de carbono.

- 5 9. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una poliamida (A1) parcialmente aromática, parcialmente cristalina se selecciona del grupo constituido por PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/66, PA 6T/610, PA 10T/106, PA 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA10T/12, PA 10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como mezclas de estos.
- 10 10. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una copoliamida 6.T/6 (A2) que contiene caprolactama presenta un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso, preferentemente al menos 60% en peso.
- 10 11. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la al menos una copoliamida 6.T/6 (A2) que contiene caprolactama presenta una viscosidad relativa  $\eta_{rel}$  en el intervalo de 1,5 a 3,0, preferentemente en el intervalo de 1,6 a 2,5, especialmente en el intervalo de 1,8 a 2,2.
- 15 12. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un agente de relleno y refuerzo (B) se selecciona del grupo constituido por
- 15 a) fibras de vidrio y/o de carbono, preferentemente con una longitud en el intervalo de 0,2 a 50 mm y/o un diámetro de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , y/o fibras sin fin (rovings),
- 20 b) materiales de relleno en forma de bastoncitos, preferentemente materiales de relleno minerales a base de silicatos estratificados naturales y/o sintéticos, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, sílices amorfas, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, tiza, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio huecas o macizas o vidrio molido, compuestos metálicos magnéticos, respectivamente magnetizables y/o aleaciones y/o mezclas de estos, así como
- c) mezclas de éstos.
- 25 13. Masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un estabilizante térmico (C) se selecciona del grupo constituido por
- 30 a) compuestos de cobre mono- o di-valente, por ejemplo sales de cobre mono- o di-valente con ácidos orgánicos o inorgánicos o fenoles mono- o di-valentes, óxidos de cobre mono- o di-valente, o compuestos complejos de sales de cobre con amoniaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferentemente sales de Cu(I) o Cu(II) de los hidrácidos halogenados, de los cianohidrácidos o las sales de cobre de los ácidos carboxílicos alifáticos, de modo particularmente preferido CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II),
- b) estabilizantes a base de aminas aromáticas secundarias,
- c) estabilizantes a base de fenoles estéricamente impedidos,
- d) fosfitos y fosfonitos, así como
- e) mezclas de estos.
- 35 14. Cuerpos moldeados preparados a partir de una masa para moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones precedentes, preferentemente en forma de una pieza para el sector del automóvil o del sector eléctrico/electrónico, especialmente tapas de balancines, cubiertas de motor, carcasas de Intercooler (intercambiador térmico), clapetas de Intercooler, manguitos de aspiración, codos de aspiración, conectores, ruedas dentadas, aspas de ventiladores, vasos de expansión, carcasas o partes de carcasas de intercambiadores de calor,
- 40 refrigeradores de agentes de refrigeración, Intercooler, termostato, bomba de agua, calefactores, piezas de anclaje, en forma de una parte eléctrica o electrónica, de una placa conductora, de una parte de una placa conductora, de una parte de una carcasa, de una lámina, de una conducción, especialmente en forma de un conmutador, de un distribuidor, de un relé, de una resistencia, de un condensador, de una bobina, de una lámpara, de un diodo, de un "led", de un transistor, de un conector, de un regulador, de un acumulador y/o de un sensor.
- 45

Fig.1

