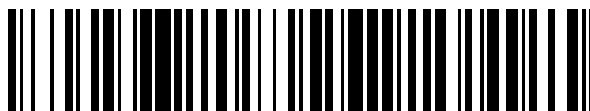


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 168**

51 Int. Cl.:

C08K 3/16 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011** **E 11770771 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015** **EP 2630188**

54 Título: **Composición de poliamida estabilizada por calor**

30 Prioridad:

18.10.2010 EP 10187866

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

06.05.2015

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**LIGHTHART, RONALD y
GIJSMAN, PIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 535 168 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

Composición de poliamida estabilizada por calor.

La invención se refiere a una composición de poliamida estabilizada por calor.

5 Los polímeros se degradan por oxidación cuando se calientan. Debido a esta denominada degradación térmica las propiedades mecánicas de los polímeros se deterioran, especialmente las propiedades últimas como resistencia al impacto y resistencia a la tracción. También es en muchos casos la decoloración un efecto secundario no deseado de la degradación térmica de los polímeros. Por esa razón, se mezclan polímeros con ciertos productos químicos que actúan como estabilizante térmico. Los productos químicos, indicados como antioxidantes, se basan en la mayoría de los casos en fenol, amina o derivados de fósforo. Estos antioxidantes se usan también en poliamidas, junto a sales de cobre y cobre elemental. En la patente europea EP 1498445 se indica que se obtiene una composición de poliamida estabilizada por calor, mejorada, si la composición contiene hierro elemental.

15 Aunque se han obtenido buenos resultados, hay una necesidad de composiciones de poliamida estabilizadas por calor, mejoradas, adicionales. Esto es debido a las demandas siempre crecientes planteadas por el mercado en estas composiciones. Los objetos conformados de las composiciones se exponen durante largos periodos a temperaturas elevadas o altas, por ejemplo bajo el capó del motor en los coches y en diversas aplicaciones electrónicas y eléctricas, pero también en sistemas de energía solar.

El objeto de la invención es, por lo tanto, proporcionar una composición de poliamida que presenta resistencia mejorada a la degradación térmica.

20 Sorprendentemente, este objeto se obtiene si la composición contiene poliamida 410 (PA-410) y un compuesto de cobre y fibras de refuerzo. La composición polimérica muestra un incremento notable en estabilidad térmica a la vista de las poliamidas más regulares, como por ejemplo PA-6, PA-66, pero también a la vista de PA-46 y las poliamidas que contienen diácidos o diaminas alifáticas más largas, como por ejemplo PA-412, etc. Las composiciones son especialmente adecuadas para uso a temperaturas elevadas de aproximadamente 100 - 120°C, en aplicaciones que requieren una vida activa muy larga.

25 La PA-410 es una poliamida que contiene unidades monoméricas procedentes de un ácido dicarboxílico con una cadena de 10 átomos de carbono entre los grupos ácido carboxílico y una diamina con 4 átomos de carbono. Preferiblemente, como el ácido dicarboxílico se usa ácido 1,10-decanodioico. Como la diamina se usa preferiblemente 1,4-butanodiano. La PA-410 puede comprender hasta 30% en peso de unidades monoméricas adicionales, por ejemplo ácidos dicarboxílicos con menos de 10 átomos de carbono o diaminas con más de 4 átomos de carbono. Preferiblemente, la PA-410 usada en la composición de acuerdo con la invención comprende al menos 80% en peso del ácido dicarboxílico con una cadena de 10 átomos de carbono entre los grupos ácido carboxílico y la diamina con 4 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos 99% en peso, lo más preferiblemente al menos 99,9% en peso.

35 La composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente un compuesto de cobre y una sal que contiene un grupo ácido de halogenuro, por ejemplo un yoduro o una sal de bromuro. Buenos ejemplos de compuestos de cobre adecuados incluyen halogenuros de cobre (I), preferiblemente yoduro de cobre (CuI) y sales de cobre adicionales como, por ejemplo, acetato de cobre, sulfato de cobre y estearato de cobre. Como la sal que contiene un grupo ácido de halogenuro se usa preferiblemente bromuro de potasio (KBr) o yoduro de potasio (KI). Lo más preferiblemente, se usa una combinación de yoduro de cobre y yoduro de potasio (CuI/KI). El compuesto de cobre y la sal están presentes convenientemente en la composición de acuerdo con la invención en una relación molar de Cu:halogenuro = 1:5-15. La cantidad de Cu está preferiblemente entre 10 - 500 ppm, basado en el total de la composición, más preferiblemente entre 1 - 100 ppm, incluso más preferiblemente 10-70 ppm. De esta manera, la composición presenta para muchas aplicaciones un nivel adecuado de estabilidad térmica, al tiempo que, debido al nivel de cobre relativamente bajo, no muestra o muestra al menos en una extensión menor las desventajas de la presencia del compuesto de cobre. Estas desventajas incluyen, por ejemplo, decoloración en condiciones húmedas o pérdida de propiedades eléctricas, por ejemplo resistencia al seguimiento.

45 También son adecuados complejos de cobre, por ejemplo mencionados en la patente internacional WO 00/22035. Ejemplos de los complejos incluyen complejos de cobre que tienen como ligando complejo: trifenilfosfina, mercaptobencimidazol, AEDT, acetilacetato, glicina, etilendiamina, oxalato, dietilentriamina, trietilentetramina, piridina, difosfona y dipiridilo. Se prefieren trifenilfosfina, mercaptobencimidazol, acetilacetato y glicina.

50 Junto a PA-410 la composición polimérica de acuerdo con la invención puede comprender uno o más polímeros adicionales. La composición polimérica de acuerdo con la invención puede contener:

A. 20 - 100 partes en peso (pep) de PA-410 y

55 B. Uno o más polímeros adicionales,

según lo cual A y B suman hasta 100 pep.

Preferiblemente, A es 40 - 100 partes en peso de PA-410, más preferiblemente 60 - 100 partes. Lo más preferiblemente, la parte polimérica de la composición consiste en PA-410, que significa que todas las 100 partes de la parte polimérica de la composición se preparan mediante PA-410.

- 5 Ejemplos de los polímeros adicionales incluyen: poliolefinas, polímeros y copolímeros de estireno y especialmente poliamidas adicionales, por ejemplo PA-46, PA6-10, PA-510 y preferiblemente PA-6 y PA-66.

10 La composición polimérica según la invención comprende fibras de refuerzo, como fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio como por ejemplo fibras de vidrio S y fibras de vidrio E. Preferiblemente, la composición contiene fibras de vidrio. La composición puede contener entre 2 y 70 partes en peso de fibras de refuerzo a 100 partes de A y B. Preferiblemente, la composición contiene 15-60% en peso de fibras de refuerzo. Incluso más preferido, la composición contiene entre 2 y 70 partes en peso de fibras de vidrio a 100 partes de A y B y lo más preferido la composición contiene 15 a 60% en peso de fibras de vidrio con respecto a 100 partes de A y B. Como las fibras de vidrio se usan normalmente fibras de vidrio cortadas. Las composiciones también pueden contener una o más cargas, por ejemplo mica, talco, wolastonita, carbonato de calcio, etc. La composición polimérica según la invención es adecuada especialmente para uso a temperaturas elevadas de aproximadamente 100 a 120°C, en aplicaciones que requieren una vida activa muy larga junto con la rigidez requerida.

15 La composición polimérica puede comprender además los aditivos normales, como por ejemplo estabilizantes UV, agentes auxiliares de elaboración, aditivos de nucleación, etc. Preferiblemente, la composición contiene a lo sumo 20 pep de aditivos adicionales a 100 pep de componente A + B, más preferiblemente a lo sumo 10 pep, incluso más preferiblemente a lo sumo 5 pep, lo más preferiblemente a lo sumo 2 pep.

20 La composición es adecuada para la producción de películas, tubos y artículos moldeados por inyección, como por ejemplo partes para montaje bajo el capó del motor de un coche y partes eléctricas y electrónicas, especialmente partes de sistemas de iluminación, como luces de coches de pasajeros o lámparas para uso interior y exterior o usadas en sistemas de energía solar.

- 25 La invención se explicará además por los ejemplos.

Preparación de muestras de ensayo.

30 Como experimentos de modelo para las composiciones según la invención, se prepararon composiciones de PA-46, PA-66, PA-418, PA-436 (experimentos comparativos A-D) o PA-410 (ejemplo 1) y CuI y KI (que contienen 225 ppm de Cu y 5.600 ppm de I) usando una extrusora de doble husillo de co-rotación. Se produjo una hebra que se cortó en granulado. El granulado fue moldeado por compresión en películas con un espesor de 120 µm.

35 Se pusieron las películas en un reactor, se cargó el reactor con un 100% de atmósfera de oxígeno de 0,1 MPa (1 bar) después de lo cual se cerró el reactor. Después de eso la temperatura del reactor se mantuvo a 120°C durante 300 horas. Se controló la caída de presión debido a la reacción del oxígeno con las películas de poliamida. De la caída de presión se calculó la cantidad de oxígeno que había reaccionado con la película. La cantidad de oxígeno que había reaccionado con la película se toma como una medida para la estabilidad térmica de la composición de poliamida. Los resultados se muestran en la tabla I.

Tabla I. Estabilidad térmica de composiciones de poliamida CuI/KI a 120°C.

Ejemplo/ Comp. exp.	Poliamida	oxígeno reaccionado (mmol/kg)
A	PA-46	280
B	PA-66	300
I	PA-410	100
C	PA-418	360
D	PA-436	620

De los resultados es evidente que PA-410 muestra una estabilidad térmica notablemente mejor que las otras poliamidas, tanto las poliamidas con una cantidad relativamente superior de grupos amida como una cantidad relativamente menor de grupos amida en la cadena polimérica.

- 40 Las placas moldeadas inyectadas que contienen PA-410 y 50% en peso de fibras de vidrio también presentaron alta estabilidad térmica a la misma temperatura, es decir 50 mmol/kg, comparado con placas de PA-66 con la misma cantidad de fibras de vidrio, que fue 150 mmol/kg.

Es muy sorprendente que la composición de acuerdo con la invención muestra los buenos resultados a temperatura elevada moderada, debido a que en la bibliografía se indica que el cobre es menos eficaz como estabilizante térmico en estas regiones de temperatura (100-120°C). Se ha obtenido una composición polimérica de poliamida que es muy duradera a temperaturas elevadas moderadas, comparado con otras composiciones de poliamida.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliamida estabilizada por calor, caracterizada por que la composición contiene poliamida 410 y un compuesto de cobre y fibras de refuerzo.
- 5 2. Composición de poliamida estabilizada por calor según la reivindicación 1, en la que la composición contiene un compuesto de cobre y una sal que contiene un grupo ácido de halogenuro.
3. Composición de poliamida estabilizada por calor según la reivindicación 2, en la que se usa yoduro de cobre como compuesto de cobre y yoduro de potasio como la sal que contiene un grupo ácido de halogenuro.
4. Composición de poliamida estabilizada por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la cantidad de cobre presente en la composición es entre 10- 500 ppm.
- 10 5. Composición de poliamida estabilizada por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la cantidad de cobre presente en la composición es entre 10-100.
6. Composición de poliamida estabilizada por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, en la que la composición contiene entre 2 -70% en peso de fibras de refuerzo.
- 15 7. Composición de poliamida estabilizada por calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras de refuerzo son fibras de vidrio.
8. Composición de poliamida estabilizada por calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las fibras de refuerzo son fibras de vidrio en una cantidad entre 15 y 60% en peso.
9. Composición de poliamida estabilizada por calor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que un polímero B adicional está presente y según la cual la cantidad de poliamida 410 y suma hasta 100 partes en peso.